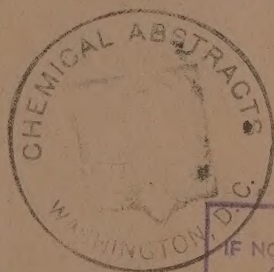


*Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R.*

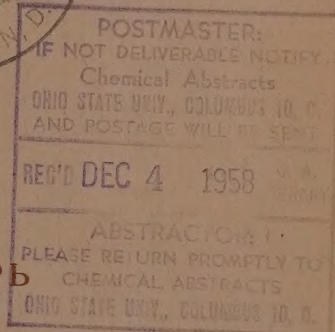
# ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

*Otdel. Khim. Nauk*

ОТДЕЛЕНИЕ  
ХИМИЧЕСКИХ НАУК



*No.* 10  
ОКТАБРЬ



ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

МОСКВА • 1958

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

*М. М. ДУБИНИН* (главный редактор), *А. Ф. КАПУСТИНСКИЙ* (зам. главного редактора), *В. Н. КОНДРАТЬЕВ*, *А. Н. НЕСМЕЯНОВ*, *К. Т. ПОРОШИН*  
(ответственный секретарь), *И. И. ЧЕРНЯЕВ*

Адрес редакции: Москва, Ленинский проспект, 14  
Отделение химических наук

Технический редактор *Т. А. Михайлова*

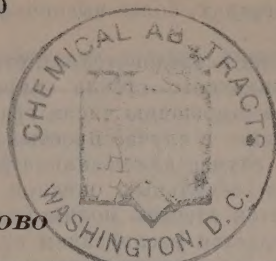
---

Подписано к печати 16/X-1958 г. Т-09955 Формат бумаги 70×108<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Бум. л. 4  
Печ. л. 10,96 Уч.-изд. л. 12,0 Тираж 3225 экз. Заказ. 858

---

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10





С. К. ДУБРОВО

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СТЕКЛООБРАЗНЫХ СИЛИКАТОВ И АЛЮМОСИЛИКАТОВ НАТРИЯ С ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ

### СООБЩЕНИЕ 8. ДЕЙСТВИЕ РАСТВОРОВ КИСЛОТ НА СТЕКЛООБРАЗНЫЕ АЛЮМОСИЛИКАТЫ НАТРИЯ С МЕНЯЮЩИМСЯ КИСЛОРОДНЫМ ЧИСЛОМ

Вопрос о взаимосвязи кремния и алюминия в силикатах относится к числу важнейших вопросов химии силикатов. Только лишь всесторонние исследования химических и физических свойств как природных, так и искусственных кристаллических и стеклообразных алюмосиликатов могут должным образом осветить роль алюминия в силикатах.

Как известно, алюминий в природных силикатах находится либо в четверной, либо в шестерной координации по отношению к ионам кислорода, являясь в первом случае структурным аналогом кремния, во втором — магния [1]. С этой точки зрения представляет интерес изучение воздействия на алюмосиликаты водных растворов, особенно растворов кислот. Геохимики и кристаллохимики широко пользовались определением кислотоустойчивости силикатных минералов для их классификации [2]. В литературе высказывались противоречивые мнения относительно влияния изменения координации алюминия на кислотоустойчивость силикатов. В то время как Соболев считает, что алюминий в четверной координации является слабым звеном в структуре силикатов [3], Бриндлей и Юэлл, на основании своих опытов по воздействию растворов кислот на хлориты, приходят к выводу, что алюминий в четверной координации более прочно удерживается в структуре [4]. Как показали наши исследования над стеклообразными алюмосиликатами натрия, даже в тех случаях, когда координация алюминия, по-видимому, не меняется, кислотоустойчивость зависит главным образом от соотношения кремнезема и окиси алюминия в этих простых трехкомпонентных стеклах [5, 6]. То же вытекает из некоторых опытов Лиля, Горака и Шарпа, которые определяли химическую устойчивость кальциево-натриево-алюмосиликатных стекол по отношению к 0,05 *N* раствору соляной кислоты [7].

Ранее нами было изучено воздействие растворов кислот на стеклообразные алюмосиликаты, по составу соответствующие бисиликату натрия с добавками  $Al_2O_3$  от 0,05 до 1 *мол* [5, 6]. Ход химического разрушения этих стекол рассматривался нами в зависимости от степени деполимеризации кремнезема в алюмокремнекислородном каркасе стекла, т. е. от разрыва связей  $Si-O-Si$ . Воздействие кислот сводилось к избирательному вымыванию ионов натрия и алюминия с образованием на поверхности стекла остаточного кремнеземистого слоя. По мере увеличения содержания окиси алюминия в исходном стекле возрастает число изолированных, не связанных друг с другом, кремнекислородных групп, способных переходить в раствор при выщелачивании. Задачей настоящего исследования было изучение влияния на кислотоустойчивость изменения соотношения кремнезема и глинозема в натриево-алюмосили-

катных стеклах, более высококремнеземистых по сравнению с ранее изученными.

Многими исследователями степень связности или полимеризации скелета силикатного стекла характеризуется кислородным числом [8]; оно равно отношению числа грамм-атомов кислорода к числу грамм-атомов кремния в случае простых силикатов или к сумме кремния и алюминия в случае алюмосиликатов. С увеличением содержания щелочных и щелочно-земельных окислов в составе простых силикатных стекол уменьшается степень полимеризации кремнезема в каркасе стекла, что сопровождается увеличением кислородного числа. При изменении состава стекла — от чистокремнеземистого до соответствующего метасиликату — кислородное число меняется от двух до трех. Такая же закономерность имеет место и в алюмосиликатных стеклах при сохранении постоянным соотношения алюминия и кремния. При одинаковом же молярном содержании щелочного окисла в алюмосиликатных стеклах кислородное число характеризует соотношение алюминия и кремния в каркасе стекла. Уменьшение относительного содержания алюминия в этом случае сопровождается увеличением кислородного числа.

Нами было изучено поведение в растворах кислот четырех серий стекол в области составов  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$  и  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$  при сохранении в каждой серии одинакового молярного содержания окиси натрия и изменении соотношения  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными в каждой серии служили стекла типа  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2$ , где  $n = 2, 3, 4$  и  $6$ , с кислородным числом, равным двум. Последующие члены данного ряда получались путем последовательной замены в исходных стеклах части окиси алюминия на кремнезем (в молярных отношениях), что сопровождалось увеличением кислородного числа. Одно из стекол, № 6, было получено путем увеличения на  $0,1$  мол окиси алюминия за счет кремнезема в стекле, по составу соответствующему жадеиту.

Таблица 1

Состав исследованных алюмосиликатов натрия в молярных процентах

№ стекла	По синтезу			По анализу		
	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$
1	12,50	12,50	75,0	13,20	12,10	74,50
2	12,50	8,75	78,75	13,00	8,55	78,55
3	16,66	16,66	66,70	17,00	16,30	66,70
4	16,66	12,48	70,86	16,70	11,60	71,70
5	16,66	8,34	75,00	15,50	8,25	76,25
6	16,66	18,34	65,00	16,70	18,40	65,00
7	Расплавленный нефелин			23,80	24,60	51,60
8	25,00	21,30	53,70	$(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$		
9	25,00	16,25	58,75			
10	20,00	20,00	60,00	19,70	19,10	61,20
11	20,00	16,00	64,00	20,40	16,20	63,40
12	20,00	10,00	70,00	20,60	9,35	70,05
13	30,30	9,10	60,60	30,30	9,10	60,60

Кислородное число в исследованных нами стеклах колебалось от 1,98 до 2,12. Для варки применялись химически чистые материалы. Варка большинства стекол проводилась в одно- и трехлитровых кварцевых тиглях в пламенной печи. В случае резкого расхождения составов стекол при синтезу и анализу варка их повторялась в платиновом тигле в печи с си-



Таблица 2

Взаимодействие алюмосиликатов натрия с растворами соляной кислоты при 40°

№ стекла	Молярное отношение (по анализу)			Кислот- ное число	Концент- рация ки- слоты в N	n в мол/см <sup>3</sup> ·10 <sup>2</sup> $\beta$ $\alpha$	Время в часах			
	Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>				1	2	4	6
1	1	0,92	5,64	2,00	0,1	$n_{Na_2O}$ $n_{Al_2O_3}$ $n_{SiO_2}$	— — —	— — —	— — —	0,01 0,01 0,004
2	1	0,70	6,30	2,05	0,1	$n_{Na_2O}$ $n_{Al_2O_3}$ $n_{SiO_2}$	— — —	0,02 0,01 0,04	0,02 0,01 0,04	0,04 0,01 0,04
3	1	0,96	3,92	2,0	0,1	$n_{Na_2O}$ $n_{Al_2O_3}$ $n_{SiO_2}$ $\beta$ $\alpha$	0,39 0,37 0,12 0,99 0,08	0,71 0,61 0,18 0,90 0,06	0,80 0,71 0,24 0,92 0,08	0,86 0,64 0,27 0,80 0,08
3	1	0,96	3,92	2,0		$n_{Na_2O}$ $n_{Al_2O_3}$ $n_{SiO_2}$ $\beta$ $\alpha$	2,2 2,0 0,6 0,95 0,07	3,2 3,3 1,8 1,07 0,15	7,6 6,7 1,9 0,92 0,07	9,2 8,0 2,0 0,91 0,06
4	1	0,69	4,29	2,05	0,1	$n_{Na_2O}$ $n_{Al_2O_3}$ $n_{SiO_2}$	0,03 — 0,007	— 0,03 0,014	— 0,03 0,015	0,05 0,04 0,017
5	1	0,483	4,82	2,08	0,1	$n_{Na_2O}$ $n_{Al_2O_3}$ $n_{SiO_2}$	0,05 0,01 —	— 0,01 0,02	0,07 0,01 0,02	0,07 0,01 0,02
5	1	0,483	4,82	2,08	1	$n_{Na_2O}$ $n_{Al_2O_3}$ $n_{SiO_2}$	— 0,02 0,09	— 0,01 0,08	— 0,02 0,08	0,03 0,02 0,07
6	1	1,1	3,9	1,98	0,1	$n_{Na_2O}$ $n_{Al_2O_3}$ $n_{SiO_2}$ $\beta$ $\alpha$	1,65 1,77 1,39 0,98 0,25	2,87 3,10 2,78 0,98 0,25	5,20 4,83 5,0 0,84 0,25	6,88 6,34 5,80 0,83 0,23
8	1	0,85	2,15	2,04	0,1	$n_{Na_2O}$ $n_{Al_2O_3}$ $n_{SiO_2}$ $\beta$ $\alpha$	5 4,7 12,5 1,1 1,04	7,5 6,4 17,0 1,0 1,1	8,6 6,6 18,3 0,91 0,99	9,5 6,6 16,7 0,81 0,82

Таблица 2 (продолжение)

№ стекла	Молярное отношение (по анализу)			Кислородное число	Концентрация кислоты в N	n в мол/см <sup>2</sup> · 10 <sup>4</sup> $\beta$ $\alpha$	Время в часах			
	Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>				1	2	4	5
9	1	0,65	2,35	2,09	0,1	$n_{Na_2O}$	4	7,8	10,2	11,5
						$n_{Al_2O_3}$	2,9	5,1	5,8	6,1
						$n_{SiO_2}$	11,5	19,3	21	21
						$\beta$	1,1	1,01	0,88	0,82
						$\alpha$	1,2	1,05	0,88	0,75
10	1	0,97	3,11	2,0	0,1	$n_{Na_2O}$	3,8	8,0	8,7	9,6
						$n_{Al_2O_3}$	3,3	5,6	6,5	7,0
						$n_{SiO_2}$	8,6	14,9	20	21
						$\beta$	0,90	0,72	0,78	0,76
						$\alpha$	0,73	0,61	0,74	0,70
11	1	0,80	3,10	2,04	0,1	$n_{Na_2O}$	2,5	4,5	7,9	9,0
						$n_{Al_2O_3}$	1,8	3,4	5,1	5,6
						$n_{SiO_2}$	1,2	2,1	3,2	3,4
						$\beta$	0,90	0,95	0,80	0,78
						$\alpha$	0,16	0,15	0,13	0,12
12	1	0,45	3,40	2,12	0,1	$n_{Na_2O}$	0,02	0,04	0,06	0,07
						$n_{Al_2O_3}$	0,07	0,01	0,01	0,01
						$n_{SiO_2}$	0,02	0,02	0,03	0,03
13	1	0,3	2	2,27	0,1	$n_{Na_2O}$	0,69	0,88	1,07	1,20
						$n_{Al_2O_3}$	0,09	0,14	0,19	0,20
						$n_{SiO_2}$	0,07	0,09	0,11	0,13
						$\beta$	0,43	0,53	0,59	0,55
						$\alpha$	0,05	0,05	0,05	0,05

литовыми стержнями. Как нами было установлено ранее, при варке стекол в платиновом тигле всегда наблюдается близкое схождение составов их по синтезу и анализу. Все стекла, кроме № 8 и 9, повторно сваренных в платиновом тигле, анализировались. Состав их приводится в табл. 1.

Стекла № 1 и 2 по химическому составу относятся к полево-шпатовому ряду, № 3—6 — к стеклам жадеитового типа; стекло № 7 представляет собой стеклообразный нефелин, приготовленный путем расплавления природного; стекла № 8 и 9 являются производными стекол нефелинового ряда, а № 10—12 относятся к промежуточным между стеклами нефелинового и жадеитового типа.

Химическая устойчивость вышеуказанных стекол определялась по отношению к 0,1 и 1 N растворам соляной кислоты при температуре 40° в кварцевой аппаратуре. Производилось определение всех компонентов, перешедших в раствор из стекла за 1, 2, 4 и 6 час. колориметрическими методами, применявшимися нами ранее [5]. Для проведения опытов были приготовлены порошки стекол, просеянные между ситами с величиной отверстий 0,105—0,149 мм, отмытые от пылевидной фракции спиртом и высушенные при 110°. Ранее нами в качестве образцов применялись пластинки стекол. Применение порошкового метода было вызвано относительно более высокой химической устойчивостью большинства стекло-



образных алюмосиликатов и необходимостью вследствие этого иметь образцы с возможно большей поверхностью. Для опытов применялись обычно 120 мл кислоты и 1 г порошка, что приблизительно соответствует суммарной поверхности  $\sim 200 \text{ см}^2$ .

Как показали специально проведенные нами опыты, в случае устойчивых стекол изменение отношения величины поверхности порошка к взятому объему раствора мало влияет на скорость выщелачивания. Для неустойчивых стекол количества переходящих в раствор компонентов сильно зависят от отношения поверхности исследуемого образца к объему применяемого раствора. В этом случае с увеличением поверхности при одном и том же объеме с течением времени существенно меняется как концентрация компонентов, перешедших в раствор из стекла, так и концентрация действующей кислоты. Это обстоятельство может замедлить скорость процесса выщелачивания. Исходя из изложенных соображений, при проведении опытов с неустойчивыми стеклами нефелинового типа (№ 9) мы провели дополнительные опыты с 0,5 г порошка при том же количестве кислоты. В целях сравнения была определена также методом порошков химическая устойчивость стекла состава  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  (№ 13),

Таблица 3

Взаимодействие стеклообразных алюмосиликатов натрия нефелинового типа с 0,1 N раствором соляной кислоты при  $40^\circ$   
(Навеска 0,5 г)

№ стекла	$\text{Na}_2\text{O}$	Молярное отношение (по анализу)		Кислородное число	$n$ в $\text{мол}/\text{см}^3 \cdot 10^4$ $\beta$ $\alpha$	Время в часах			
		$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$			1	2	4	6
7	1	1,03	2,16	1,99	$n_{\text{Na}_2\text{O}}$ $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ $n_{\text{SiO}_2}$ $\beta$ $\alpha$	13,3 13,0 32,0 0,95 1,10	15,7 15,1 37,5 0,97 1,10	17,1 15,4 35,0 0,90 0,95	17,8 16,5 39,0 0,93 1,0
8	1	0,85	2,15	2,04	$n_{\text{Na}_2\text{O}}$ $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ $n_{\text{SiO}_2}$ $\beta$ $\alpha$	4,5 3,1 — 0,95 —	8,7 7,8 19,2 1,1 1,02	13,9 11,3 32,9 1,1 1,08	17,8 12,9 36,6 0,86 0,96
9	1	0,65	2,35	2,09	$n_{\text{Na}_2\text{O}}$ $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ $n_{\text{SiO}_2}$ $\beta$ $\alpha$	5,5 3,6 — 1 —	10,5 6,7 34,3 0,98 1,3	16,6 9,5 38 0,90 0,98	20,8 10,5 43 0,80 0,90

ранее исследованного с применением образцов в виде пластинок. Определяемые в растворе количества  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  пересчитывались на число молей соответствующих окислов и относились к  $1 \text{ см}^2$  поверхности. В таблицах эти значения выражены соответственно в виде  $n_{\text{Na}_2\text{O}}$ ,  $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  и  $n_{\text{SiO}_2}$ . Для характеристики процесса нами применялись также величины  $\alpha = \frac{n_{\text{SiO}_2}}{mn_{\text{Na}_2\text{O}}}$  и  $\beta = \frac{n_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{kn_{\text{Na}_2\text{O}}}$ , выражающие, соответственно, долю

кремнезема и окиси алюминия, перешедших в раствор из слоя стекла, вступившего во взаимодействие с раствором. Величины  $m$  и  $k$  представляют собой число молей кремнезема и окиси алюминия в исходном стекле, состав которого выражен в виде  $\text{Na}_2\text{O} \cdot k\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot m\text{SiO}_2$ . Полученные результаты приводятся в табл. 2 и 3.

Данные табл. 2 показывают, что стекла полево-шпатового ряда относятся к числу высокоустойчивых и поведение их в растворе соляной кислоты практически не меняется с изменением кислородного числа. Химическая устойчивость стекол жадеитового ряда возрастает с увеличением кислородного числа от 1,98 до 2,05; уменьшается переход в раствор всех компонентов. Так, из стекла 1 : 1, 1 : 3,9 с кислородным числом 1,98 за 6 час. переходит в раствор в 115 раз больше  $\text{Na}_2\text{O}$ , чем из стекла 1 : 0,69 : 4,29 с кислородным числом 2,05. Соответственно величины  $\frac{n_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{k}$  и  $\frac{n_{\text{SiO}_2}}{m}$

за 6 час. больше для первого стекла в 95 и 37 раз. При дальнейшем увеличении кислородного числа в этом ряду с 2,05 до 2,08 химическая устойчивость стекол практически не меняется.

Процесс взаимодействия всех этих стекол с 0,1 N раствором соляной кислоты происходит таким образом, что окись натрия и окись алюминия переходят в раствор практически в тех же соотношениях, в которых они находились в исходном стекле (величина  $\beta$  близка к единице); кремневая же кислота переходит в раствор в значительно меньших количествах. Вследствие этого на поверхности образуется остаточный слой, обогащенный кремнеземом: доля перешедшего в раствор из стекла кремнезема не превышает 25% ( $\alpha = 0,05-0,25$ ). Тот же характер разрушения сохраняется и при воздействии 1 N соляной кислоты, хотя скорость перехода всех компонентов из стекла в раствор увеличивается для менее устойчивых стекол и не меняется для высокоустойчивых (стекла № 3 и 5).

В ряду стекол состава 1 : 1 : 3 (№ 10—12) химическая устойчивость также возрастает с увеличением кислородного числа от 2,0 до 2,12. При изменении кислородного числа от 2,0 до 2,04 переход в раствор кремневой кислоты из этих стекол уменьшается в 5—7 раз за разные промежутки времени, в то время как переход в раствор других компонентов — окиси натрия, окиси алюминия — практически не изменяется. Дальнейшее увеличение в этом ряду кислородного числа от 2,04 до 2,12 приводит к резкому уменьшению перехода в раствор всех компонентов. Для стекол этого типа также характерным является преимущественное вымывание ионов натрия и алюминия, хотя стекло 1 : 0,97 : 3,11 по своему поведению уже приближается к растворяющимся стеклам. Можно полагать, что из стекла 1 : 1 : 3 компоненты будут переходить в раствор в тех же соотношениях, в которых они находятся в исходном стекле, т. е. будет протекать процесс растворения.

Переходя к стеклам нефелинового типа, можно отметить, как это видно из данных табл. 2 и 3, что все они практически растворяются при воздействии 0,1 N соляной кислоты: переход всех компонентов в раствор происходит в тех же соотношениях, в которых они находятся в исходном стекле ( $\alpha$  и  $\beta$  близки к единице). С увеличением кислородного числа от 2,04 до 2,09 величины  $n_{\text{Na}_2\text{O}}$ ,  $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  и  $n_{\text{SiO}_2}$  уже мало изменяются.

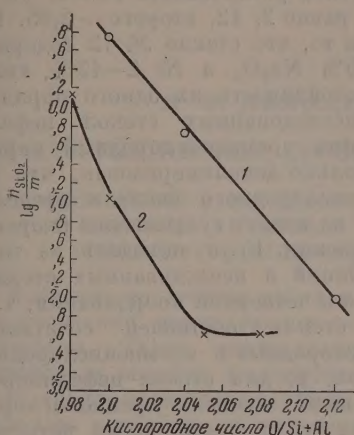
На фиг. 1 изображена зависимость разрушаемости кремнекислородного скелета от кислородного числа для двух серий стекол: 1 : 1 : 3 и 1 : 1 : 4. На оси абсцисс отложено кислородное число, на оси ординат  $\lg \frac{n_{\text{SiO}_2}}{m}$ .

Как видно из фиг. 1, для первой серии эта зависимость выражается прямой линией; логарифм количества перешедшего в раствор кремнезема, отнесенного к содержанию его в стекле, обратно пропорционален кислородному числу стекла. Для второй серии подобная зависимость сохраняется лишь для стекол с кислородным числом от 1,98 до 2,05; дальнейшее изменение кислородного числа практически не меняет хода и скорости разрушения кремнекислородного каркаса стекла.

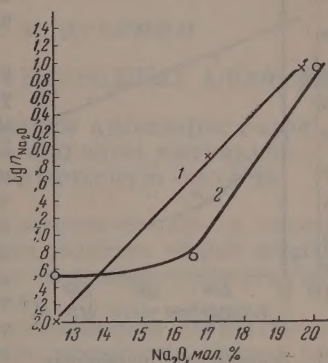
На фиг. 2 изображена зависимость перехода в раствор из стекла окиси натрия от содержания его в стеклах с одним и тем же кислородным числом. По оси абсцисс отложены молярные проценты  $\text{Na}_2\text{O}$  в стекле, по оси ординат  $\lg n_{\text{Na}_2\text{O}}$ . Как видно из фиг. 2, для стекол с кислородным числом



равным двум, при содержании в стеклах от 12 до 20 мол. %  $\text{Na}_2\text{O}$ , эта зависимость выражается прямой линией:  $\lg n_{\text{Na}_2\text{O}}$  прямо пропорционален содержанию  $\text{Na}_2\text{O}$  в стекле. Для стекол с кислородным числом 2,04—2,05



Фиг. 1



Фиг. 2

Фиг. 1. Зависимость количества переходящего в раствор кремнезема от кислородного числа: 1 — стекла типа 1:1:3; 2 — стекла типа 1:1:4

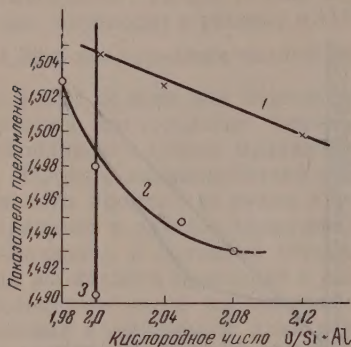
Фиг. 2. Зависимость количества переходящей в раствор окиси натрия от содержания  $\text{Na}_2\text{O}$  в стекле: 1 —  $\frac{\text{O}}{\text{Si} + \text{Al}} = 2$ ; 2 —  $\frac{\text{O}}{\text{Si} + \text{Al}} = 2,05$

эта прямая пропорциональность сохраняется при содержании  $\text{Na}_2\text{O}$  в стекле в пределах 16—20%. Дальнейшее изменение содержания  $\text{Na}_2\text{O}$  как в направлении увеличения, так и уменьшения существенно не меняет количества переходящей в раствор  $\text{Na}_2\text{O}$  по сравнению с прилегающими составами.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ

В наших прежних исследованиях мы рассматривали кислотоустойчивость стеклообразных алюмосиликатов натрия в зависимости от сочетания существующих в стекле различных типов связей [5]. Наиболее прочными звеньями в отношении сопротивляемости агрессивному действию кислот должны быть кремнекислородные группы, связанные всеми вершинами друг с другом. Чем больше в исходном стекле подобных групп, т. е. чем более полимеризована кремнекислородная сетка, тем больше понадобится окиси алюминия для разрыва этих связей. Как видно из наших данных, для стекла, по составу соответствующему трисиликату, нужно добавить 1 мол окиси алюминия, чтобы весь кремнезем из разрушенного слоя перешел в раствор ( $\alpha = 1$ ). При добавлении же к тетрасиликату натрия 1 мол окиси алюминия (стекло 1:1:4) в раствор, при воздействии соляной кислоты, переходит всего 6—8% кремнезема. В то же время добавка к стеклообразному бисиликату натрия 0,5 мол  $\text{Al}_2\text{O}_3$  уже достаточна, чтобы стекло растворялось в соляной кислоте. Чем больше кислородное число, т. е. чем выше содержание кремнезема относительно глинозема, тем меньше влияние оказывает на разрушаемость алюмосиликатных стекол изменение содержания  $\text{Na}_2\text{O}$ . Как видно из фиг. 2, для стекол с кислородным числом, равным двум, разрушаемость прямо пропорциональна содержанию в них  $\text{Na}_2\text{O}$ . Для стекол с кислородным числом

2,04—2,05 эта зависимость сохраняется лишь в пределах составов с относительно более высоким содержанием  $\text{Na}_2\text{O}$ . Насколько разрушаемость алюмосиликатных стекол в кислотах зависит от кислородного числа, можно видеть из сопоставления химической устойчивости стекол № 12 и 2. Кислородное число первого из них равно 2, 12, второго — 2,05. Не-



Фиг. 3. Зависимость показателя преломления от кислородного числа; 1 — стекла типа 1:1:3; 2 — стекла типа 1:1:4; 3 — полево-шпатовое стекло

смотря на то, что стекло № 12 содержит свыше 20%  $\text{Na}_2\text{O}$ , а № 2—13%, химическая устойчивость их одного порядка.

Для исследованных стекол нефелинового типа кремнекислородный каркас уже настолько деполимеризован, что изменение кислородного числа в пределах 2,0—2,09 не меняет существенно скорости их разрушения. Если исходить из того, что алюминий в исследованных стеклах находится в четверной координации, т. е. каркас стекла составлен сочетанием алюмокислородных и кремнекислородных тетраэдров, то для стекол нефелинового типа больший процент кремнекислородных групп будет связан всеми четырьмя вершинами с алюмокислородными группами. Такие группы являются наиболее слабыми звеньями в каркасе в отношении сопротивления действию кислот. Проведенные опыты со стеклообразными алюмо-

силикатами натрия не дают основания сделать заключение об изменении координационного числа алюминия в исследованных стеклах. Измерение показателей преломления для двух серий стекол показало непрерывное уменьшение его с увеличением кислородного числа (фиг. 3), что также свидетельствует о наличии алюминия в этих стеклах в одной и той же координации.

## ВЫВОДЫ

1. Изучена зависимость кислотоустойчивости от изменения кислородного числа натриево-алюмосиликатных стекол в области составов  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ .

2. Кислотоустойчивость стекол полево-шпатового типа практически не меняется с изменением кислородного числа. Химическая устойчивость стекол жадеитового ряда и стекол типа 1:1:3 возрастает с увеличением кислородного числа.

3. Чем выше кислородное число натриево-алюмосиликатных стекол, тем меньшее влияние на разрушаемость их в растворах кислот оказывает изменение в их составе окиси натрия.

Институт химии силикатов  
Академии наук СССР

Поступило  
27.IV.1957

## ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Ш и б о л ь д, Структура силикатов, основные идеи геохимии, вып. III, ОНТИ, Л., 1937, стр. 132.
2. К. J. M u r a t a, The Amer. Mineralogist, 28, № 11 и 12 (1943).
3. В. С о б о л е в, Введение в минералогию силикатов, Изд. Львовского ун-та, 1949.
4. G. W. B r i n d l e y, R. F. J o u e l l, Acta Krystallograf. 4, 495 (1951).
5. С. К. Д у б р о в о, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1954, 244.
6. С. К. Д у б р о в о, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1954, 770.
7. A. K. L y l e, W. H o r a k, D. E. S c h a r p Amer. Ceram. Soc. 15, 142 (1936).
8. J. M. S t e v e l s, J. Soc. Gl. Techn. 30, 31 (1940).



**К. М. НИКОЛАЕВ и М. М. ДУБИНИН**

## ОБ АДсорбЦИОННЫХ СВОЙСТВАХ УГЛЕРОДНЫХ АДсорбЕНТОВ

### СООБЩЕНИЕ 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗОТЕРМ АДсорбЦИИ ГАЗОВ И ПАРОВ НА АКТИВНЫХ УГЛЯХ В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР, ВКЛЮЧАЮЩЕМ КРИТИЧЕСКУЮ ОБЛАСТЬ

Изучение адсорбции одних и тех же веществ в газо- и парообразном состоянии имеет важное значение для развития теории физической адсорбции. Такие исследования также позволяют сделать выводы о свойствах веществ в адсорбционном слое.

К числу экспериментальных работ, посвященных систематическому изучению адсорбции в широком интервале температур, можно отнести лишь немногие [1—8]. Даже в этих немногочисленных работах не всегда исследовались области критических температур и совсем оставался неизученным интервал малых равновесных давлений ( $< 10$  мм рт. ст.). Выбор адсорбентов, в особенности активных углей, как правило, носил случайный характер, а влияние структуры активных углей на адсорбцию оставалось неустановленным.

Экспериментальные данные [1—3] подвергались детальному анализу с точки зрения потенциальной теории адсорбции [9—10]. Была сделана попытка развития теории адсорбции на область газо- и парообразного состояния веществ и усовершенствования методов вычислений как характеристических кривых, так и изотерм адсорбции. В работах [5—6] подчеркивалось, что при вычислениях, проводимых на основе потенциальной теории адсорбции, необходимо пользоваться значениями исправленных молярных объемов при температурах, приближающихся к критическим.

Следует отметить, что развитые авторами методы, сводившиеся к построению вычисленных изотерм по экспериментальным точкам, в целом характеризовались громоздкостью, сложностью и малой пригодностью для практического применения. Также не были предложены уравнения изотерм адсорбции. Выше уже отмечалось, что накопленный ранее экспериментальный материал нельзя рассматривать в качестве достаточно полного для решения с единой точки зрения задачи о физической адсорбции веществ как в газообразном, так и парообразном состоянии на адсорбентах с различной пористой структурой. Все это и послужило основанием для постановки настоящего исследования.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования применялись два образца активных углей, полученных в лабораторных условиях и существенно отличавшихся по структуре и адсорбционным свойствам. АУ1 представлял собой гранулированный уголь на основе ископаемого угля и древесной смолы; активирован углекислым газом при температуре  $950^\circ$  до обгара  $\sim 60\%$ . Константы уравнения изотермы адсорбции паров бензола при  $20^\circ$  для адсорбентов первого структурного типа [11] составляли  $W_0 = 0,320$  см<sup>3</sup>/г и  $B = 1,07 \cdot 10^{-6}$ . АУ2 был получен путем термического разложения поливинилиденхлорида с последующим активированием углекислым газом до небольшого обгара. По своим свойствам этот уголь был близок к применен-

ному в работе [12]. Для уравнения изотермы адсорбции паров бензола при  $20^\circ$   $W_0 = 0,442 \text{ см}^3/\text{г}$  и  $B = 0,425 \cdot 10^{-6}$ .

В качестве адсорбируемых веществ применялись азот, криптон, ксенон, тетрафторэтилен и гексафторпропилен. Особое внимание обращалось на чистоту веществ. Экспериментально измеренные упругости насыщенных паров хорошо совпадали с табличными данными. Физические константы веществ, принятые для теоретического анализа результатов опытов, приведены в табл. 1. Для гексафторпропилена критическая температура  $t_{\text{кр}}$ ,

Таблица 1

## Физические константы веществ

Вещество	$M$	$t_{\text{кпп}}$ в $^\circ\text{C}$	$\rho_{\text{кпп}}$ в $\text{г/см}^3$	$t_{\text{кр}}$ в $^\circ\text{C}$	$p_{\text{кр}}$ в атм	$\rho_{\text{кр}}$ в $\text{г/см}^3$	$b$ в $\text{см}^3/\text{мм}$
$\text{N}_2$	28,02	-195,8	0,808	-147,1	33,5	0,311	0,0391
$\text{Kr}$	83,70	-152,9	2,415	-63,0	54,0	0,78	0,0398
$\text{Xe}$	131,3	-107,1	3,06	16,6	58,2	1,16	0,0511
$\text{C}_2\text{F}_4$	100,0	-76,3	1,52	33,3	38,9	0,58	0,0808
$\text{C}_3\text{F}_6$	150,1	-29,4	1,55	71,0	29,3	0,60	0,121

критическое давление  $p_{\text{кр}}$  и критическая плотность  $\rho_{\text{кр}}$  были вычислены на основании полуэмпирических уравнений [13]. Константы  $b$  уравнения Ван-дер-Ваальса вычислены по формуле:

$$b = \frac{1}{8} \frac{RT_{\text{кр}}}{p_{\text{кр}}} \quad (1)$$

Измерение изотерм адсорбции в широком интервале равновесных давлений от  $1 \cdot 10^{-3}$  до 700 мм рт. ст. и температур от  $-195$  до  $+50^\circ$ , включающем критические области всех веществ, проводилось объемным методом на разработанной в лаборатории стандартной установке. По схеме эта установка не отличалась от известных для данного метода. Навеска адсорбента  $\sim 0,5$  г помещалась в ампулу из молибденового стекла, находящуюся в трубчатой вертикальной электропечи, в стадии предварительного эвакуирования или в криостате в рабочем состоянии установки. Предварительное эвакуирование угля производилось трехступенчатым ртутным насосом при  $450^\circ$  на протяжении 6 час. до достижения вакуума порядка  $10^{-6}$  мм («прилипания» ртути в капилляре манометра Мак-Леода). Далее адсорбент при комнатной температуре промывался адсорбируемым веществом и вновь тщательно эвакуировался в указанных условиях.

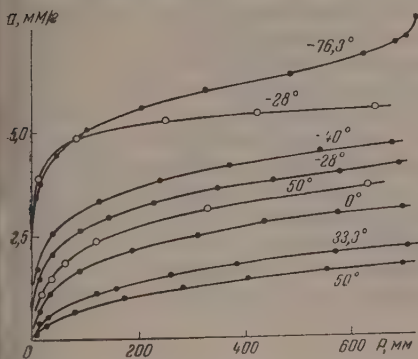
Измерения давления производились манометром Мак-Леода для интервала  $1 \cdot 10^{-4} - 0,5$  мм и U-образным ртутным манометром для интервала от 0,1 до 800 мм. Катетометр был снабжен винтовым окулярным микрометром с ценой одного деления в 0,005 мм. Давления свыше 10 мм измерялись с точностью до 0,1 мм. Измерительная часть установки (ртутные газовые бюретки, манометры) помещалась в воздушном термостате при  $30^\circ$  с автоматическим регулированием температуры с точностью  $\pm 0,1^\circ$ . Калибрование измерительной части прибора и определение объема «мертвого пространства» производились по гелию.

В рабочем состоянии ампула с активным углем находилась в криостате, позволявшем автоматически поддерживать температуру в интервале от  $-180$  до  $50^\circ$  с точностью до  $\pm 0,01^\circ$ . Криостат был изготовлен в лаборатории и в основу его была положена схема, в которой автоматическое регулирование температуры осуществлялось тиратронным терморегулятором с обратной связью [14]. Температура  $-195^\circ$  поддерживалась при помощи кипящего азота.

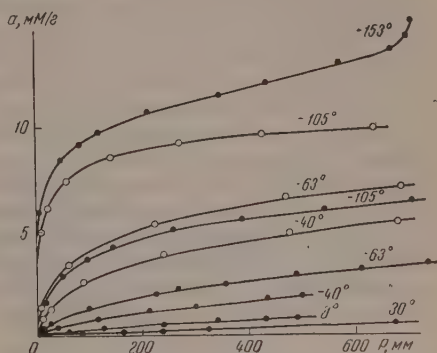
При проведении опытов особое внимание обращалось на достижение состояния равновесия. Обычно адсорбционное равновесие устанавлива-



лось за 30—60 мин. Величины адсорбции вычислялись обычным способом при применении уравнения состояния идеальных газов. Для каждого вещества изотерма адсорбции измерялась не менее двух раз. Результаты параллельных опытов хорошо совпадали.

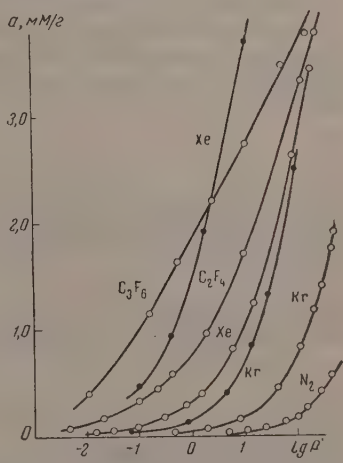


Фиг. 1. Семейства изотерм адсорбции тетрафторэтилена на активных углях: ● — АУ1; ○ — АУ2



Фиг. 2. Семейства изотерм адсорбции криптона на активных углях: ● — АУ1; ○ — АУ2

В качестве примеров на фиг. 1 и 2 изображены семейства изотерм адсорбции тетрафторэтилена и криптона при различных температурах для двух исследованных активных углей. При избранном масштабе на оси абсцисс начальные участки изотерм для равновесных давлений  $< 1$  мм не могут быть представлены на графиках. Для обоих веществ изотермы адсорбции измерялись при температурах ниже критических, критических и выше критических. По мере понижения температуры адсорбируемость каждого вещества значительно возрастает, причем изотермы приобретают более выпуклую форму. Следует заметить, что переход через критическую область не сопровождается качественным изменением формы изотерм адсорбции. График ярко иллюстрирует, сколь значительно возрастает адсорбируемость криптона в газообразном и парообразном состоянии при переходе от АУ1 к более мелкопористому активному углю АУ2, т. е. при уменьшении константы  $B$  уравнения изотермы адсорбции.



Фиг. 3. Изотермы адсорбции в полулогарифмических координатах для температуры  $-40^\circ$ : ○ — АУ1; ● — АУ2

На фиг. 3 изображены в полулогарифмических координатах изотермы адсорбции  $\text{N}_2$ , Kr, Xe,  $\text{C}_2\text{F}_4$  и  $\text{C}_3\text{F}_8$  на АУ1 при температуре  $-40^\circ$  для всего изученного интервала равновесных давлений. Для  $\text{N}_2$  и Kr температура опытов была выше критической, а для остальных веществ — ниже критической. Качественно адсорбируемость веществ во всем изученном интервале равновесных давлений возрастает по мере повышения критических температур или температур кипения при атмосферном давлении. Аналогичная картина наблюдается для других температур для углей АУ1 и АУ2.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ

1. Активные угли первого структурного типа [11] являются аполлярными адсорбентами с резко выраженной энергетической неоднородностью поверхности [12]. По этой причине теории адсорбции, развитые для адсорбентов с однородной поверхностью (см., например, [15]), не применимы для активных углей. В ряде работ, обобщение которых было дано в [16], экспериментально обоснована хорошая применимость для адсорбции газов и паров на активных углях потенциальной теории адсорбции, основой которой были разработаны Поляни [17]. Дальнейшее развитие потенциальной теории позволило установить в аналитической форме уравнения характеристических кривых и изотерм адсорбции для активных углей предельных структурных типов [11]. Все это служит основанием для анализа экспериментальных данных в свете потенциальной теории адсорбции.

Основной характеристикой поля адсорбционных сил в этой теории является распределение объема адсорбционного пространства  $W$  по адсорбционным потенциалам  $\epsilon$ , выражающееся так называемой характеристической кривой или уравнением:

$$\epsilon = f(W). \quad (2)$$

Так как адсорбционный потенциал представляет не зависящую от температуры работу адсорбционных сил, обязанную дисперсионному взаимодействию адсорбируемых молекул и поверхности активного угля, то, согласно потенциальной теории, температура не должна оказывать влияния на характеристическую кривую для каждой рассматриваемой системы активный уголь — адсорбируемое вещество. Наиболее удовлетворительно это следствие теории оправдывается на опыте для адсорбции паров веществ при температурах ниже их температур кипения. В этом случае вычисление объемов заполненного адсорбционного пространства  $W$  по величинам адсорбции  $a$  и адсорбционных потенциалов  $\epsilon$  по равновесным относительным давлениям  $p/p_s$  производится по простейшим формулам, предложенным Поляни [17]

$$W = av; \quad (3)$$

$$\epsilon = 2,30 RT \lg p_s / p, \quad (4)$$

где  $v$  — объем миллимоля ожиженного пара при температуре опыта  $T$ , если величины адсорбции выражены в миллимолях на грамм, а  $R$  — газовая постоянная.

Для газов, по Берени, роль молярного объема играет константа  $b$  уравнения Ван-дер-Ваальса; для вычисления адсорбционного потенциала применяется полуэмпирическая формула [9,18], тогда

$$W = ab; \quad (5)$$

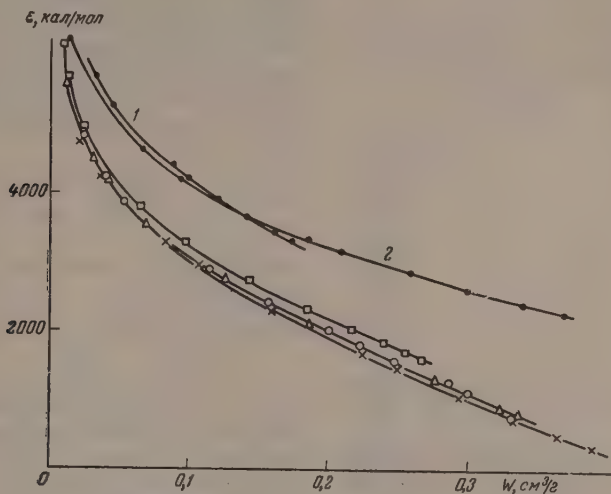
$$\epsilon = 2,30 RT \lg \frac{31,4 T}{bp}, \quad (6)$$

где константа  $b$  выражена в кубических сантиметрах на миллимоль.

На фиг. 4 в качестве примера изображены характеристические кривые  $\text{C}_2\text{F}_4$  для АУ1, вычисленные из экспериментальных изотерм адсорбции по формулам (3) и (4) для температур  $t \leq t_{\text{кр}}$ , т. е. для парообразного состояния вещества в объемной равновесной фазе, и по формулам (5) и (6) для  $t > t_{\text{кр}}$ , т. е. для газообразного состояния. Характеристические кривые для интервала более низких температур от  $-28$  до  $-76,3^\circ$ , значительно удаленных от критической температуры, практически совпадают. Для  $0^\circ$  наблюдается заметное отклонение характеристической кривой; для критической температуры вычисленная характеристическая кривая расположена значительно выше. Расчеты для  $t \geq t_{\text{кр}}$ , по способу Берени, дают характеристические кривые, почти совпадающие с характеристической кривой, вычисленной по способу Поляни для критической температуры.



Выше уже упоминалось, что по самому физическому смыслу характеристическая кривая для рассматриваемой системы АУ1— $C_2F_4$  должна быть



Фиг. 4. Характеристические кривые адсорбции тетрафторэтилена на АУ1, вычисленные из изотерм адсорбции для температур: ● — 33,3° (критическая); □ — 0°; ○ — 28°; △ — 40°; × — 76,3°. Кривая 1 вычислена по формулам (5) и (6); кривая 2 — по формулам (3) и (4)

единой, как выражающая инвариантное в отношении температуры распределение объема адсорбционного пространства по адсорбционным потенциалам. Поэтому основное значение имеет установление причин, вызывающих несовпадение характеристических кривых.

2. Выражения для адсорбционных потенциалов (4) и (6) получены при применении уравнения состояния идеального газа. Поправки на неидеальность газовой фазы, как показывают расчеты (см., например, [9]), невелики и не вносят существенных изменений в величины адсорбционных потенциалов. Таким образом, несовпадение характеристических кривых фиг. 4 нельзя объяснить погрешностями, вносимыми в результате применения уравнения состояния идеального газа.

На основании оценочных расчетов и попыток непосредственных измерений известно, что адсорбированное вещество находится в сильно сжатом состоянии [19—22]. Для температур, значительно ниже критических, сжимаемостью жидкости в объемной фазе, а следовательно и в адсорбированном состоянии, возможно пренебречь. В таком случае для вычисления молярного объема жидкости  $v$ , входящего в формулу (3), можно пользоваться табличными значениями плотности жидкости для температуры опыта. В этой области температур вычисленные по изотермам адсорбции паров характеристические кривые хорошо совпадают.

По мере приближения к критической температуре плотность жидкости в объемной фазе резко падает. В виде примера на фиг. 5 представлена графически зависимость плотности жидкого тетрафторэтилена от температуры. Для температур, ниже температуры кипения при атмосферном давлении, т. е. на участке АВ, плотность жидкости медленно уменьшается с температурой приблизительно по линейному закону. Отмеченное резкое падение плотности жидкости характерно для участка кривой ВС.

В этих условиях адсорбированное вещество находится в поле адсорбционных сил в сильно сжатом состоянии. А так как сжимаемость жидкостей при приближении к критической температуре быстро растет, то при-

менение табличных значений плотности жидкости, допустимое для температур, удаленных от критической (практически ниже температуры кипения), перестает быть оправданным. Можно попытаться аппроксимировать температурную зависимость плотности вещества в адсорбированном состоянии в интервале температур от  $t_{\text{кип}}$  до  $t_{\text{кр}}$  линейным выражением (7):

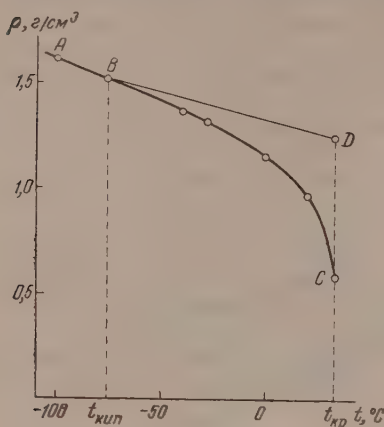
$$\rho^* = \rho_{\text{кип}} - \left( \frac{\rho_{\text{кип}} - \rho_m}{t_{\text{кр}} - t_{\text{кип}}} \right) (t - t_{\text{кип}}), \quad (7)$$

где  $\rho_{\text{кип}}$  — табличное значение плотности при  $t_{\text{кип}}$ , а  $\rho_m$  — плотность, численно равная:

$$\rho_m = \frac{M}{1000 b}, \quad (8)$$

где  $b$  — константа уравнения Ван-дер-Ваальса в кубических сантиметрах на миллимоль (табл. 1). Это допущение эквивалентно предположению о том, что молярный объем вещества

Фиг. 5. Зависимость плотности жидкого тетрафторэтилена от температуры



в адсорбированном состоянии при критической температуре и выше равен учетверенному собственному объему молекул.

Тогда для объема миллимоля жидкости в адсорбированном состоянии  $v^*$  при  $t_{\text{кип}} < t < t_{\text{кр}}$  получим:

$$v^* = \frac{M}{1000 \rho^*}. \quad (9)$$

Величины молярных объемов  $v^*$ , рассчитанные по предлагаемому методу, вполне удовлетворительно согласуются с результатами другой работы [8].

Если при вычислении характеристических кривых по изотермам адсорбции для температур  $t \leq t_{\text{кр}}$  воспользоваться формулами (3) и (4) при  $v = v^*$  по (9), то для каждой системы АУ — адсорбируемое вещество все точки достаточно хорошо располагаются на одной характеристической кривой. В качестве примера на фиг. 6 приведены результаты вычислений для опытов с АУ1 и  $\text{C}_2\text{F}_4$ . Можно сделать вывод, что этот метод оценки плотности вещества в адсорбированном состоянии действительно приводит к инвариантности характеристической кривой в широком температурном интервале, включающем критическую область.

Таким образом, основную причину расхождения характеристических кривых для  $t \leq t_{\text{кр}}$ , изображенных на фиг. 4, можно видеть в повышенной плотности ожиженного в порах угля пара по сравнению с плотностью жидкости в объемной фазе.

В свете полученных результатов должна быть исправлена полуэмпирическая формула Берени (6) таким образом, чтобы вычисляемые по изотермам адсорбции для  $t \geq t_{\text{кр}}$  характеристические кривые совпадали с уже найденной единой характеристической кривой для области парообразного состояния. Это может быть сделано, исходя из следующих соображений. Только для одной температуры — и именно критической — вычисление характеристической кривой по способу, развитому для паров и искомому для газов, должно привести к одинаковым результатам. Поэтому для равных заполнений объема адсорбционного пространства при  $T = T_{\text{кр}}$  из условий равенства адсорбционных потенциалов, выраженных по (4) и по формуле типа (6), получим:

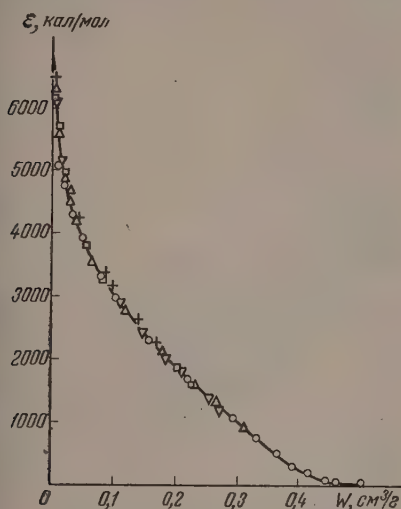
$$RT_{\text{кр}} \lg \frac{p_{\text{кр}}}{p} = RT_{\text{кр}} \lg \frac{nT_{\text{кр}}}{bp}, \quad (10)$$



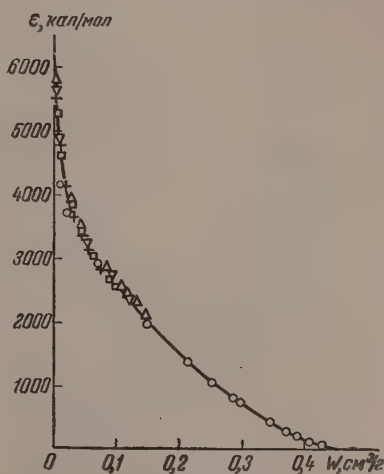
откуда следует

$$n = \frac{P_{кр} b}{T_{кр}}. \quad (11)$$

Анализ экспериментальных данных для адсорбции газов при  $t \geq t_{кр}$  позволил установить, что  $n$  не является постоянной величиной, а зависит



Фиг. 6. Характеристическая кривая адсорбции тетрафторэтилена на АУ1, вычисленная по изотермам адсорбции для температур:  $+ - 33,3^\circ$  (критическая);  $\square - 0^\circ$ ;  $\nabla - 28^\circ$ ;  $\Delta - 40^\circ$ ;  $\circ - 76,3^\circ$



Фиг. 7. Характеристическая кривая адсорбции ксенона на АУ1, вычисленная по изотермам адсорбции для температур:  $+ - 50^\circ$ ;  $\square - 30^\circ$ ;  $\nabla - 16,6^\circ$  (критическая);  $\Delta - 0^\circ$ ;  $\circ - 107^\circ$

от температуры. По опытным данным, характеристические кривые для  $t \geq t_{кр}$  достаточно хорошо совпадают друг с другом и с единой характеристической кривой для  $t \leq t_{кр}$ , если для  $n$  принять следующее выражение:

$$n = \frac{P_{кр} b}{T_{кр}} \tau, \quad (12)$$

где  $\tau$  — соответственная температура

$$\tau = \frac{T}{T_{кр}}. \quad (13)$$

Подставляя в формулу (6) вместо числового коэффициента 31,4 значение для  $n$  по (12), получаем следующие экспериментально уточненные формулы для вычисления характеристических кривых по изотермам абсорбции газов на активных углях, если величина адсорбции  $a$  выражена в миллимолях на грамм, а равновесные давления  $p$  в миллиметрах ртутного столба

$$W = ab; \quad (14)$$

$$\epsilon = 2,30 RT \lg \tau^2 \frac{P_{кр}}{p}, \quad (15)$$

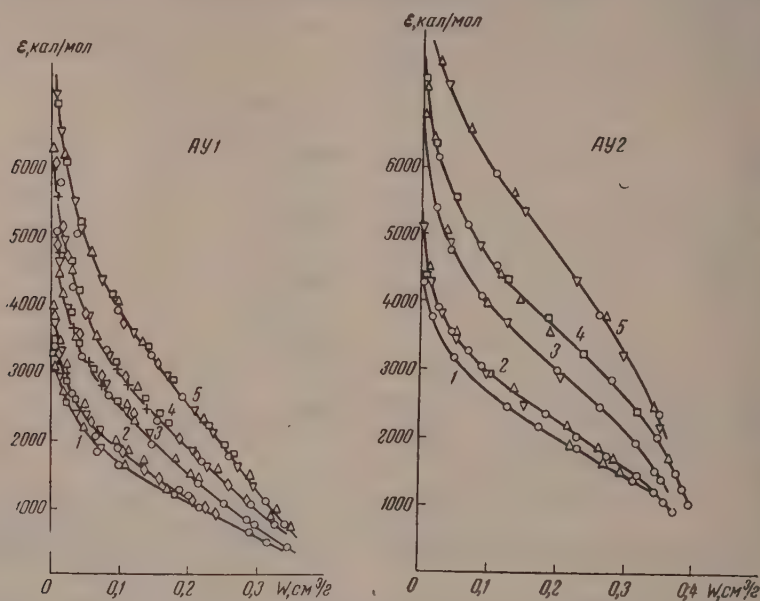
а для аналогичного вычисления по изотермам адсорбции паров:

$$W = av^*; \quad (16)$$

$$\epsilon = 2,30 RT \lg \frac{P_s}{p}, \quad (17)$$

где при  $t < t_{кип}$  для  $v^*$  берется табличное значение объема миллимоля жидкости при температуре опыта, а для интервала  $t_{кип} < t < t_{кр}$  — экспериментально уточненная величина по формуле (9).

В качестве примера на фиг. 7 приведена единая характеристическая кривая адсорбции Хе на АУ1, вычисленная по изотермам адсорбции для интервала температур от  $-107$  до  $+50^\circ$ , включающем критическую область ( $t_{кр} = 16,6^\circ$ ). Аналогичные результаты получены и для других ве-



Фиг. 8. Характеристические кривые адсорбции  $N_2$  (1), Kr (2), Хе (3),  $C_2F_4$  (4) и  $C_2F_6$  (5) на АУ1 (слева) и АУ2 (справа)

ществ на АУ1 и АУ2 (фиг. 8). Вычисление единой характеристической кривой по формулам (14)—(17), по экспериментальным данным других авторов [1,6], также приводит к хорошим результатам.

3. Для изученных образцов активных углей применимо уравнение характеристической кривой для адсорбентов первого структурного типа:

$$W = W_0 e^{-\frac{k}{\beta^2}}, \quad (18)$$

где  $W_0$  — предельный объем адсорбционного пространства и  $\beta$  — коэффициент аффинности. В линейной формуле это уравнение имеет вид:

$$\lg W = E - F\varepsilon^2, \quad (19)$$

где

$$E = \lg W_0 \quad (20)$$

и

$$F = 0,434 \frac{k}{\beta^2}. \quad (21)$$

На фиг. 9 иллюстрируется применимость уравнения (18) для всех изученных веществ и образцов активных углей в интервале заполнения объема адсорбционного пространства  $\frac{W}{W_0}$  от 0,06 до 0,94. Следует заметить, что на прямой для каждого адсорбируемого вещества отложены экспериментальные точки, отвечающие изотермам для всех исследованных температур. Графики фиг. 9 свидетельствуют о хорошей применимости уравнения характеристической кривой (18). Для каждого угля все прямые пересекаются с осью ординат практически в одной точке. Это указывает, в соответствии с теорией [23], на постоянство предельных объемов адсорбционного пространства для каждого образца угля. В среднем, мы имеем для АУ1



$W_0 = 0,32 \pm 0,01 \text{ см}^3/\text{г}$  и АУ2  $W_0 = 0,53 \pm 0,01 \text{ см}^3/\text{г}$ . Таким образом, для АУ2 для изученных веществ не проявляется эффект ультрапористости, который ярко выражен при адсорбции бензола на этом угле ( $W_0 = 0,442 \text{ см}^3/\text{г}$ ). В соответствии с [12] для более крупнопористого угля АУ1 такого различия не наблюдается.

По константам  $F$  были вычислены, согласно (21), коэффициенты аффинности характеристических кривых, принимая азот в качестве стандартного вещества ( $F_N$ ;  $\beta = 1$ ):

$$\beta = \sqrt{\frac{F_N}{F}}. \quad (22)$$

Результаты вычислений приведены в табл. 2.

Согласно данным табл. 2, вычисленные коэффициенты аффинности являются практически одинаковыми для АУ1 и АУ2, принадлежащими к крайним членам ряда образцов активных углей первого структурного типа.

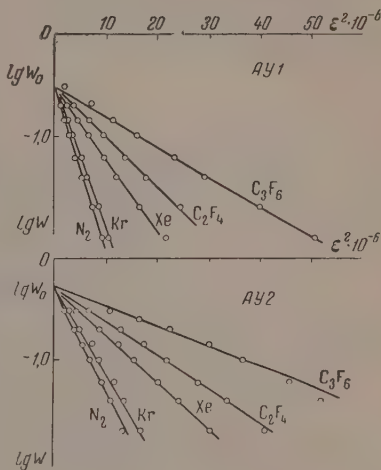
Если воспользоваться уравнением характеристической кривой (18), выражениями (14) и (16) для заполненных объемов адсорбционного пространства и (15) и (17) для адсорбционных потенциалов, то можно получить уравнения изотерм адсорбции для веществ в газообразном (23) и парообразном (24) состояниях, когда величины адсорбции выражены в миллимолях на грамм:

Таблица 2

Коэффициенты аффинности характеристических кривых

Вещество	$\beta$		$\beta$ среднее
	АУ1	АУ2	
$N_2$	1,00	1,00	1,00
Kr	1,11	1,10	1,11
Xe	1,50	1,47	1,49
$C_2F_4$	1,80	1,75	1,78
$C_3F_6$	2,31	2,29	2,30

Эти уравнения применимы для интервала заполнений адсорбционного пространства  $\frac{W}{W_0}$  от 0,06 до 0,94, соответствующего для веществ находящихся в парообразном состоянии, обычному интервалу равновесных относительных давлений  $p/p_s$  от  $1 \cdot 10^{-5}$  до 0,1. Меньшие величины заполнения объема адсорбционного пространства могут быть получены в начальной области изотерм при адсорбции газов, а также паров вблизи критической температуры. Согласно опытным данным, при  $\frac{W}{W_0} \ll 0,06$  уравнения изотерм (23) и (24) соответствуют результатам измерений для интервала в один-полтора порядка величин, но с существенно пониженным значением предельного объема адсорбционного пространства и меньшей величины константы  $B$ . По-видимому, в таких случаях определяющее значение



Фиг. 9. Характеристические кривые адсорбции в линейной форме по уравнению (19) для АУ1 (сверху) и АУ2 (снизу)

для газов:  $T \geq T_{кр}$

$$a = \frac{W_0}{b} e^{-B \frac{T^2}{\beta^2} \left( \lg \tau^2 \frac{p_{кр}}{p} \right)^2}; \quad (23)$$

для паров:  $T \leq T_{кр}$ :

$$a = \frac{W_0}{v^*} e^{-B \frac{T^2}{\beta^2} \left( \lg \frac{p_s}{p} \right)^2}, \quad (24)$$

где объем 1 мм жидкости  $v^*$  для  $t < t_{кип}$  берется из таблиц, а для  $t_{кип} < t < t_{кр}$  вычисляется по формуле (9).

для адсорбции имеет только часть объема микропор угля, отвечающая наиболее мелким порам, для которых эффект повышения адсорбционных потенциалов выражен особенно резко. Относительные изменения констант уравнения изотермы адсорбции  $W_0$  и  $B$  при переходе в область весьма малых заполнений находятся в соответствии с этим предположением.

Авторы пользуются случаем выразить благодарность Б. П. Берингу, Е. Г. Жуковской, А. И. Сарахову, В. В. Серпинскому и В. Г. Фастовскому за содействие в работе.

### ВЫВОДЫ

1. Изучены в широком интервале температур, включающем критическую область, изотермы адсорбции азота, криптона, ксенона, тетрафторэтилена и гексафторпропилена на двух образцах активных углей, принадлежащих к крайним членам ряда активных углей первого структурного типа.

2. В результате анализа экспериментальных данных и рассмотрения особенностей состояния адсорбированных веществ в области критической температуры предложены рациональные методы вычисления характеристической кривой по изотермам адсорбции веществ в газо- и парообразном состояниях.

3. В соответствии с потенциальной теорией адсорбции коэффициенты аффинности характеристических кривых не зависят от структуры угля, а предельные объемы адсорбционного пространства являются постоянными величинами для каждого активного угля, если не проявляется эффект ультрапористости.

4. Предложены для активных углей первого структурного типа уравнения изотерм адсорбции для газо- и парообразного состояний адсорбируемого вещества в равновесной объемной фазе, отвечающие одному и тому же уравнению характеристической кривой. Эти уравнения изотерм адсорбции обоснованы экспериментально.

Институт физической химии  
Академии наук СССР

Поступило  
17.V.1957

### ЛИТЕРАТУРА

1. A. Titoff, Z. phys. Chem. 74, 641 (1910).
2. J. F. Homfray, Z. phys. Chem. 74, 129 (1910).
3. L. B. Richardson, J. Amer. Chem. Soc. 39, 1828 (1917).
4. K. Peters, K. Wail, Z. phys. Chem. A148, 1 (1930).
5. W. K. Lewis, E. R. Gilliland, B. Chertow, W. P. Cadogan, Industr. and Engng. Chem. 42, 1326 (1950).
6. В. Г. Фастовский и А. Е. Ровинский, Кислород 5, 14 (1952).
7. A. Antropoff, Kolloid.-Z. 129, 1 (1952).
8. Б. Н. Васильев, Б. П. Беринг, М. М. Дубинин и В. В. Серпинский, Докл. АН СССР 114, 131 (1957).
9. L. Verenyi, Z. phys. Chem. 94, 628 (1920).
10. H. H. Lowry, P. S. Olmstead, J. phys. Chem. 31, 1601 (1927).
11. М. М. Дубинин и Е. Д. Заверина, Ж. физ. химии 23, 1129 (1949).
12. М. М. Дубинин и Е. Г. Жуковская, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1958, 535.
13. H. P. Meissner, E. M. Redding, Ind. Eng. Chem. 36, 997 (1944).
14. В. П. Пешков, Ж. эксперим. и теорет. физики 14, 514 (1944).
15. S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, J. Amer. Chem. Soc. 60, 309 (1939).
16. М. М. Дубинин, Исследования в области адсорбции газов и паров углеродными адсорбентами, Изд. АН СССР, М., 1956.
17. M. Polanyi, Trans. Faraday Soc. 28, 316 (1932).
18. М. М. Дубинин и Е. Д. Заверина, Ж. физ. химии 24, 1262 (1950).
19. F. Goldmann, M. Polanyi, Z. phys. Chem. A132, 313 (1928).
20. D. T. Ewing, C. H. Spurway, J. Amer. Chem. Soc. 52, 4635 (1930).
21. T. De Vries, J. Amer. Chem. Soc. 57, 1771 (1935).
22. J. D. Danforth, T. De Vries, J. Amer. Chem. Soc. 61, 873 (1939).
23. М. М. Дубинин, Е. Д. Заверина и Д. П. Тимофеев, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1957, 670.



Л. Я. МАРГОЛИС

## ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

### СООБЩЕНИЕ 1. АДсорбция УГЛЕВОДОРОДОВ НА ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Сложность и многообразие процесса каталитического окисления углеводородов долгое время препятствовали выяснению стадийного механизма этих реакций. Использование новейших экспериментальных методов позволило установить основные закономерности этого процесса.

Катализаторами гетерогенного окисления углеводородов являются металлы и окислы металлов — полупроводники. Большое сходство в действии этих различных по электронным свойствам двух групп веществ в условиях окислительного процесса, вероятно, обуславливается наличием полупроводникового чехла на поверхности металлов [1, 2]. Для выяснения общих закономерностей процесса необходимо установить схему окисления углеводородов с расчленением ее на стадии. Одним из основных этапов в этом процессе является сорбция углеводородов. Хемосорбция углеводородов на различных металлах (никель, платина, медь и т. д.) изучалась многими исследователями [3]. В последнем обзоре Трепнелла [4], посвященном специфичности катализа на металлах, приводятся данные по хемосорбции этилена на различных металлах и интерпретируются, с точки зрения роли  $d$ -электронов, в катализе и адсорбции. Однако прямой перенос этих закономерностей на окисные катализаторы вряд ли возможен. Обычно кислород покрывает всю металлическую поверхность, и хемосорбция углеводородов осуществляется либо на образующемся в виде отдельной фазы тонком слое окисла данного металла, либо на кислороде, адсорбированном на поверхности и заполнившем прилежащие к поверхности слои. В этих случаях с достаточным основанием можно использовать данные по хемосорбции углеводородов на окислах этих металлов.

На окисных катализаторах хемосорбция углеводородов мало исследована. Туркевич и Тейлор [5] изучали сорбцию этилена, этана и пропана на  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в интервале температур  $0 - 400^\circ$  и разграничили области чисто физической и химической адсорбции. Авторы отметили трудности изучения хемосорбции углеводородов на окислах металлов из-за ряда побочных процессов (пиролиз, окисление), протекающих при повышенных температурах ( $200 - 300^\circ$ ). В новейших монографиях по хемосорбции газов на окислах металлов [6] приводятся некоторые данные по хемосорбции непредельных и парафиновых углеводородов на окислах металлов, с образованием радикалов на поверхности твердых тел. Поверхность окисла, если ее считать идеальной, состоит из двух типов центров металлических и кислородных ионов. Трепнелл предполагает, что углеводороды вряд ли связываются с кислородом, а сорбируются на металлических ионах, обладающих незаполненной  $d$ -оболочкой. Сорбция этилена на  $\text{ZnO}$ , у которого металлический ион  $\text{Zn}^{2+}$  содержит заполненную оболочку, объясняется образованием  $d-s$ -связи.

Отсутствие экспериментальных данных по сорбции углеводородов с одновременным контролем электронных характеристик твердого тела не позволяет выявить истинный механизм хемосорбции углеводородов на окислах металлов. Целью нашей работы было изучение хемосорбции углеводородов на различных окислительных катализаторах и установление роли этой стадии в окислительном процессе.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Адсорбция углеводородов.** Сорбция углеводородов исследовалась на типичных окислительных катализаторах — на окислах металлов: пятиокись ванадия, закись меди, закись никеля, окись хрома, хромит

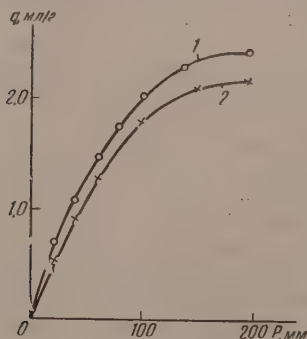
Таблица 1

Методы получения и характеристика катализаторов

Катализатор	Метод получения	Дополнительная обработка	Удельная поверхность в м <sup>2</sup> /г
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Разложение ванадиевокислого аммония	Прокаливание в кислороде при 450°	12
Cu <sub>2</sub> O	Восстановление глюкозной гидроокиси меди	Закалка при 1000° в азоте	8
NiO	Разложение NiCO <sub>3</sub>	Прокаливание при 900°	1
MnO <sub>2</sub>	Электролиз MnSO <sub>4</sub>	Тренировка в вакууме при 250°	56
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Осаждение из гидроокиси хрома	Прокаливание при 500°	—
Ag	Из серебряных солей	—	0,3

магния и на металле — чистом серебре, покрытом кислородом. В табл. 1 приведены характеристики и методы получения катализаторов. Чистота всех образцов проверялась рентгенографическим методом.

В статической вакуумной установке катализаторы тренировались в вакууме при  $10^{-6}$  мм при различных температурах. Сорбция углеводородов изучалась при низких давлениях объемным методом, а при давлениях 2—200 мм — на пружинных кварцевых весах.



Фиг. 1. Изотермы сорбции этилена на хромите магния: 1 — первичная; 2 — вторичная при 110°

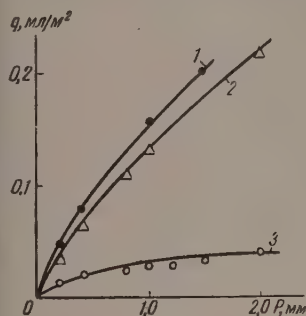
(V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Cu<sub>2</sub>O и т. д.) очень велики и не удается измерить кинетику. На фиг. 1 приведены характерные «равновесные» изотермы сорбции этилена на хромите магния.

На некоторых образцах одновременно с сорбцией углеводородов измерялась электропроводность окисла. В этом случае катализаторы прессовались в таблетки при давлении 2000 кг/см<sup>2</sup> и помещались в специальный вакуумный реактор с пружинными электродами. Электропроводность измерялась мостовым методом. В качестве сорбтива использовались следующие углеводороды: непредельные — этилен, пропилен; предельные — пропан.

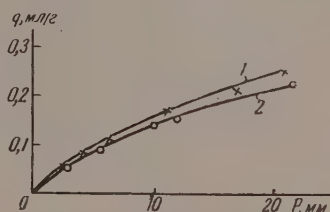
Во всех опытах подбирались такие условия для изучения хемосорбции, при которых отсутствовали побочные процессы (окисление углеводородов кислородом, релаксация решетки катализатора, разложение углеводорода и т. д.). Скорости сорбции углеводородов на всех окисных катализаторах



Вероятно, — это ложное равновесие; такой процесс при данной температуре только частично обратим, и поэтому нельзя считать, что углеводород хемосорбируется равновесно. Если последовательно проводить сорбцию углеводородов на контакте с промежуточной тренировкой при высокой температуре, то даже и в этом случае углеводород, прочно сорбированный на поверхности, не снимается. Только выжигание кислородом позволяет очистить поверхность катализатора от прочно сорбированного углеводорода. Интересно отметить, что в отсутствие каталитической реакции доля прочно сорбированного на поверхности углеводорода составляет от общего сорбированного количества не более 10%.



Фиг. 2. Изотермы сорбции пропилена на окиси никеля (1), пятиокиси ванадия (2) и окиси меди (3) при 100°



Фиг. 3. Изотермы сорбции пропилена (1) и пропана (2) на окиси меди при 100°

Во время окислительной реакции долю прочно сорбированного углеводорода можно установить по анализу баланса реакции окисления. Для хромита магния при температуре 350—400° и низких давлениях (до 1 мм) заполнение поверхности прочной адсорбцией составляет всего 1%, а для  $V_2O_5 \sim 5\%$ . По-видимому, прочно хемосорбированный углеводород служит инициатором побочного процесса цепной окислительной полимеризации на поверхности катализатора, приводящей к образованию каких-то органических пленок, содержащих большое число атомов углерода. По электронно-микроскопическим данным Шехтер и Кушперева [7], на поверхности пятиокиси ванадия во время окисления пропилена образуется чехол из высокомолекулярных углеводородов. Активной же формой, ведущей окислительный процесс, вероятно, является, более слабо хемосорбированный углеводород.

На фиг. 2 приведены изотермы сорбции пропилена на окиси никеля ( $NiO$ ), пятиокиси ванадия ( $V_2O_5$ ) и окиси меди ( $Cu_2O$ ) при 100°. Все изотермы хорошо описываются уравнением Фрейндлиха  $q = ap^{1/n}$  и соответствуют, как показано Рогинским [8], неоднородной поверхности с экспоненциальным распределением по теплотам адсорбции. В табл. 2 приведены заполнения поверхности различных окислов металлов при сорбции углеводородов (100°). При одном и том же давлении половина поверхности  $V_2O_5$  занята пропиленом, тогда как на окиси меди и на хромите магния всего 15—17% (считая на монослой) покрыто пропиленом.

На фиг. 3 показаны изотермы сорбции пропилена и пропана на окиси меди при 100°. Столь близкие количественные значения хемосорбции указывают на большую вероятность разрыва одинаковых связей в этих

Таблица 2

Заполнение хемосорбированным углеводородом поверхности окислов металлов

Катализатор	Углеводород	Заполнение в % от монослоя	Давление в мм рт. ст.
$V_2O_5$	$C_3H_6$	45	2,0
$Cu_2O$	$C_3H_6$	17	2,0
$MgCr_2O_4$	$C_3H_6$	15	2,0

различных по своему строению молекулах. Вероятно, связь водорода с поверхностью катализатора образуется за счет метильной группы. Близкое сходство в характере изотерм пропана и пропилена, по-видимому, следует объяснить образованием сходных промежуточных форм при адсорбции, а именно разрывом связи C—H в метильной группе.

**Промежуточные формы при адсорбции углеводородов.** По электронной теории хемосорбции [2, 9, 10] появление на поверхности полупроводника хемосорбированных молекул приводит к зарядению поверхности. Адсорбция акцепторных молекул вызывает увеличение, а донорных — уменьшение работы выхода, по изменению которой можно судить о природе адсорбированных молекул. Хемосорбция может также вызвать заметное изменение электропроводности полупроводника. Так, например, в случае *p*-полупроводника хемосорбция акцепторных молекул приводит к увеличению, а донорных — к уменьшению электропроводности. В табл. 3 приведены экспериментальные результаты измерения работы выхода и электропроводности различных окислов металлов при хемосорбции углеводородов в области примесной проводимости. Специальными опытами было установлено полное отсутствие восстановления поверхности катализаторов при адсорбции.

Таблица 3

## Зарядение поверхности при хемосорбции углеводородов

	Катализатор					
	<i>p</i> -полупроводник				<i>n</i> -полупроводник	
	NiO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	MnO <sub>2</sub>	Cu <sub>2</sub> O	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ZnO
Углеводород	Пропилен, пропан	Бутан	Этан	Пропилен, пропан	Пропилен, пропан, ксилол**	Пропилен
Электропроводность	Понижение	Понижение	Понижение	Повышение	Повышение	Повышение
Знак заряда по электропроводности	+	+	+	—	+	+
По работе выхода***	+	Не измер.	Не измер.	+	+	+
Состояние молекулы	Донор	Донор	Донор	Донор	Донор	Донор

\* По данным Вейца [11].

\*\* По данным Кларка и Берета [12].

\*\*\* По данным Еникеева [13].

На типичных *p*-полупроводниках углеводороды при сорбции понижают электропроводность и, следовательно, молекула углеводорода, хемосорбированная на поверхности, выполняет роль донора. Если известен механизм проводимости, то можно сказать, на каком из ионов решетки сорбируется углеводород. Так, в случае закиси никеля, где проводимость обусловлена появлением иона Ni<sup>3+</sup>, молекула углеводорода, отдавая свой электрон решетки, превращает ион Ni<sup>3+</sup> в ион Ni<sup>2+</sup>. При этом, согласно электронным представлениям, валентнонасыщенная молекула превращается в поверхностный положительно заряженный ион-радикал [2, 9]. Исключением является закись меди, характерный дырочный полупроводник, на котором углеводород при адсорбции не понижает, а повышает проводимость, т. е. играет роль акцептора электронов. Однако измерение работы выхода Cu<sub>2</sub>O при адсорбции пропилена показывает, что молекула углеводорода заряжается положительно и является донором электронов. Таким образом, одна и та же молекула углеводорода является донором при адсорбции на NiO, MnO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Cu<sub>2</sub>O.

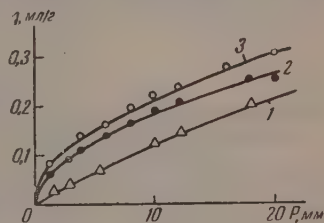
Интересно сопоставить каталитическое действие и избирательность этих полупроводников по отношению к каталитической окислительной реакции. Только на закиси меди наблюдается избирательное окисление пропилена без разрыва двойной связи. На всех других окислительных катализаторах ( $\text{NiO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ) непредельные и парафиновые углеводороды окисляются с полной деструкцией молекулы и образованием конечных продуктов окисления  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Анализ экспериментальных данных по окислению алифатических углеводородов на различных окислах металлов ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$  и др.) показывает, что продукты реакции состоят, помимо окиси углерода и углекислого газа, из нескольких характерных типов кислородсодержащих соединений: 1) альдегиды и кислоты, содержащие меньшее число атомов углерода, чем исходная молекула углеводорода; 2) непредельный альдегид с числом атомов углерода, соответствующим окисляемому олефиновому углеводороду (такая реакция имеет место на  $\text{Cu}_2\text{O}$ ). На пятиокиси ванадия или закиси никеля акролеин почти не образуется. Если же окислять молекулу углеводорода с двумя двойными связями, например бутadiен на  $\text{V}_2\text{O}_5$  (по данным Бреттона, Чен-ву-вана и Доджа [14]), то образуется метилакролеин — непредельный альдегид с четырьмя атомами углерода. Следовательно, направление окислительной реакции связано не только с характером свободной валентности (дырка или электрон) твердого тела, как предполагает Волькенштейн [9], а зависит от строения окисляющейся молекулы углеводорода.

Иначе говоря, в зависимости от разрыва различных связей в молекуле на поверхности катализатора образуются ион-радикалы различного строения, определяющие разнообразные направления окислительного процесса.

**Влияние добавок, введенных в катализатор на сорбцию углеводородов.** Введение добавок в окислительные катализаторы резко изменяет скорости реакции окисления углеводородов, а также и их избирательность. Так, при введении силиката натрия в хромит магния ( $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ ) или в окись вольфрама  $\text{WO}_3$  энергия активации каталитического окисления изменяется от 8 до 40 ккал/мол с одновременным и симбатным изменением предэкспоненциального множителя [15]. Другим методом введения добавок в окислы является нарушение стехиометрии данного вещества, т. е. обогащение или обеднение его металлом или металлоидом. Добавки изменяют не только каталитическую активность полупроводников, но также и его адсорбционную способность.

Действие добавок на сорбцию углеводородов изучалось на типичном катализаторе мягкого окисления — закиси меди (образцы с разным содержанием меди) и на катализаторе глубокого окисления ( $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ ) — хромите магния с введением в него силиката натрия.

На фиг. 4 показано изменение сорбционной способности закиси меди по отношению к пропилену при увеличении содержания в ней металла. Обогащение закиси меди металлом приводит к увеличению сорбционной способности. Для закиси никеля, наоборот, чем больше никеля, тем сорбционная способность меньше. Таким образом, состав окислов оказывает существенное влияние на величину сорбции углеводородов. При введении донорной или акцепторной примеси в окислительный катализатор можно увеличить концентрацию на поверхности ион-радикалов углеводородов, т. е. повысить или понизить концентрацию активных форм, ведущих окислительный процесс. На фиг. 5 приведены изотермы сорб-



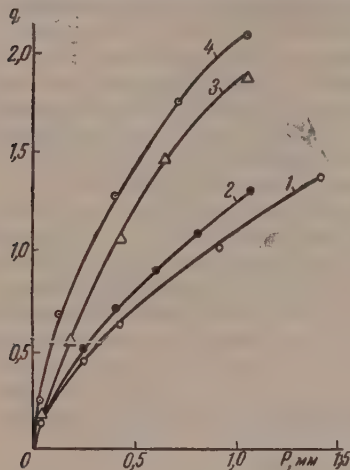
Фиг. 4. Изотермы сорбции пропилена на закиси меди, содержащим разное количество меди (1, 2 и 3 — увеличивающееся содержание меди)



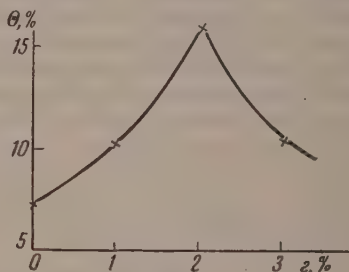
ции этилена и четырех образцов хромита магния с добавкой силиката натрия.

Выше было показано, что доля прочной сорбции углеводородов на поверхности окислов мала по сравнению с обратимой непрочной хемосорбцией. Введение добавки в катализатор изменяет соотношение прочной и слабой сорбции (табл. 4). По мере увеличения силиката натрия в катализаторе доля прочной хемосорбции растет, а доля слабой сорбции углеводородов падает.

На фиг. 6 приведено изменение заполнения поверхности катализа-



Фиг. 5



Фиг. 6

Фиг. 5. Изотермы сорбции (в  $\text{мл./м}^2$ ) этилена на хромите магния с добавкой силиката натрия (1 — чистая  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ ; 2 —  $\text{MgCr}_2\text{O}_4 + 1\% \text{Na}_2\text{SiO}_3$ ; 3 —  $\text{MgCr}_2\text{O}_4 + 2\% \text{Na}_2\text{SiO}_3$ ; 4 —  $\text{MgCr}_2\text{O}_4 + 3\% \text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) при  $110^\circ$

Фиг. 6. Заполнение поверхности слабо сорбированным углеводородом на хромите магния с добавкой силиката натрия при  $p=1,5 \text{ мм}$

торов, содержащих добавки, слабо сорбированным углеводородом при давлениях 1,5 мм и температуре  $110^\circ$ . По мере увеличения концентрации добавок кривые заполнения поверхности слабо сорбированным углеводородом проходят через максимум. При малом содержании добавки в катализаторе поверхность катализатора заполнена слабо сорбированным углеводородом, которое достигает максимума, соответствующего некоторому содержанию добавки в контакте. Дальнейшее увеличение количества примеси в твердом теле приводит к относительному росту прочно сорбированного углеводорода, падению слабой сорбции, и кривая заполнения слабо сорбированным углеводородом начинает падать. Интересно, что скорость реакции окисления этилена также проходит через максимум с изменением содержания добавки в этих катализаторах.

Таблица 4

Соотношение прочной и слабой сорбции углеводородов на хромите магния с добавкой  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$

Катализатор	Добавка в %	Соотношение в сорбированном $\text{C}_2\text{H}_4$ в %	
		прочной сорбции	слабой сорбции
$\text{MgCr}_2\text{O}_4$	0	3	97
$\text{MgCr}_2\text{O}_4$	1	10	90
$\text{MgCr}_2\text{O}_4$	2	25	75
$\text{MgCr}_2\text{O}_4$	3	50	50

Контакт, на котором наблюдается наибольшая слабая сорбция углеводорода, обладает максимальной каталитической активностью. Если прочно сорбированный углеводород не участвует в реакции окисления, то при увеличении концентрации добавки возрастает доля прочно сорбированного углеводорода, блокирующего активные центры поверхности, и скорость окисления падает. Повышение каталитической активности с

введением небольших количеств добавки, вероятно, следует объяснить увеличением числа центров для слабо сорбированного углеводорода вследствие изменения электронных свойств этих участков поверхности. Однако только увеличением числа адсорбционных центров невозможно объяснить резкое возрастание энергии активации каталитического окисления углеводородов при модифицировании катализаторов. Для неоднородных поверхностей с экспоненциальной функцией распределения по теплотам адсорбции  $\rho(Q) = Ne^{-\alpha Q}$  (где  $Q$  — теплота сорбции,  $\alpha$  — коэффициент неоднородности) с ростом показателя степени распределение превращается постепенно в острый и узкий «пик», т. е. приближается к однородной поверхности. С уменьшением  $\alpha$  поверхность приближается

Таблица 5

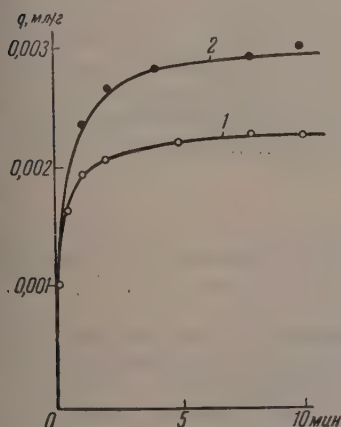
Коэффициент неоднородности  $\alpha$  поверхности хромита магния с добавкой силиката натрия при адсорбции пропилена

Катализатор	Добавка $Na_2SiO_3$ в %	Коэффициент неоднородности
$MgCr_2O_4$	0	$9,15 \cdot 10^{-4}$
$MgCr_2O_4$	2	$8,57 \cdot 10^{-4}$
$MgCr_2O_4$	3	$6,4 \cdot 10^{-4}$

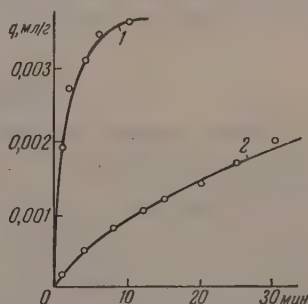
к равномерно неоднородной. В табл. 5 показано изменение коэффициента неоднородности  $\alpha$  поверхности хромита магния при введении силиката натрия по суммарной адсорбции пропилена.

По мере увеличения количества добавки в хромите магния коэффициент неоднородности поверхности уменьшается, вероятно, вследствие возникновения центров для прочной адсорбции углеводорода. Следовательно, возрастает неоднородность поверхности. Введением добавок можно подавить или усилить образование прочно сорбированного углеводорода, понижающего каталитическую активность катализатора по отношению к окислительной реакции.

**Сорбция этилена на серебре.** Для сравнения с сорбцией углеводородов на окислах металлов была изучена хемосорбция этилена на чистом серебре и на серебре, покрытом кислородом. По литературным данным, этилен почти не сорбируется на серебре при температурах 100—250° [16]. На поверхности серебра, полностью освобожденной от кислорода, этилен сорбируется равновесно и обратимо. Совершенно иная картина на-



Фиг. 7. Изотермы адсорбции этилена на серебре, покрытом кислородом: 1 — при 75°; 2 — при 130°



Фиг. 8. Первичная (1) и вторичная (2) изотермы сорбции этилена на серебре, покрытом кислородом при 130°

блюдается при сорбции углеводородов на серебре, покрытом кислородом (фиг. 7). Кинетика адсорбции описывается уравнением Рогинского — Зельдовича, характерным для неоднородной поверхности  $w = w_0 e^{-\alpha q}$ , где  $w$  — скорость сорбции, а  $q$  — количество сорбированного углеводорода. При исследовании окисления пропилена на платине Бутягин и Елович [17]

показали, что поверхность платины, покрытой кислородом, поглощает пропилен, и скорость этого процесса подчиняется такому же закону.

При откачке только часть этилена снимается с серебра, а значительная доля сорбированного этилена вступает с кислородом поверхности в прочную связь (фиг. 8). Энергия активации процесса очень мала и составляет 2—3 ккал/мол. В случае сорбции на металле, покрытом кислородом, резко проявляется неоднородность поверхности, вероятно, вследствие образования на поверхности металла участков с различными электронными свойствами. Такое изменение свойств металлической поверхности связано с различным состоянием кислорода на поверхности серебра [18]. Возможно, что на поверхности металл — кислород, как и на окисных катализаторах, реакционноспособным является углеводород, менее прочно связанный с поверхностью.

Многочисленные исследования Зурмана [19] по изменению сопротивления металлических пленок под влиянием адсорбции показали, что на поверхности адсорбированные молекулы различных газов образуют диполи с различным направлением дипольного момента. Исследования Твига [20] и Любарского [21] показали связь между электропроводностью стеклянных нитей, покрытых серебряной пленкой, сорбцией кислорода и реакцией окисления этилена. По нашим данным, электропроводность очень тонкой серебряной проволоки, покрытой кислородом под влиянием адсорбции этилена, увеличивается. Следовательно, молекула этилена является донором электрона; на поверхности она заряжается положительно и, вероятно, образует заряженный ион-радикал.

Таким образом, на поверхности полупроводников (окислах металлов) и на поверхности серебра, покрытой кислородом, углеводород превращается в реакционноспособные ионо-радикалы, являющиеся, вероятно, основными промежуточными формами, ведущими каталитическое окисление на твердых поверхностях. В зависимости от химических свойств элементов, входящих в состав катализаторов, и от характера их электронных свойств, а также от строения и типа связей в молекулах углеводорода образуются различные по своему строению радикалы, что приводит к разнообразным направлениям окислительного процесса. На всех изученных системах наблюдается слабое обратимое и прочное закрепление углеводорода на поверхности. Последнее уменьшает каталитическую активность контактов. Введение добавок в катализаторы изменяет соотношение слабой и прочной сорбции на поверхности окислительных катализаторов.

## ВЫВОДЫ

1. Исследована сорбция непредельных (этилен, пропилен) и насыщенных (пропан) углеводородов на различных катализаторах ( $V_2O_5$ ,  $NiO$ ,  $Cu_2O$  и  $MgCr_2O_4$ ).

2. Установлено два типа сорбции углеводородов на поверхности окислов металлов: слабая и обратимая, являющаяся стадией окислительной реакции, и прочная необратимая блокирующая поверхность.

3. Изучено влияние хемосорбированного углеводорода на электропроводность указанных окислов металлов и высказано предположение об образовании различных ион-радикалов на поверхности окислительных катализаторов при адсорбции.

4. Изучено действие добавок, введенных в  $MgCr_2O_4$  и  $Cu_2O$ , на сорбцию непредельных углеводородов.

5. Показано сходство в характере сорбции этилена на окислах металлов и на серебре, покрытом кислородом.



## ЛИТЕРАТУРА

1. С. З. Рогинский, Проблемы кинетики и катализа 4, 185 (1949).
  2. С. З. Рогинский, Хим. наука и пром-сть, № 3, 138 (1956).
  3. E. W. A. Steacie, H. V. Stovel, J. Amer. Chem. Soc. 2, 581 (1934); С. Ю. Елович и Г. М. Жаброва, Ж. физ. химии 13, 1761 (1939); G. Klark, Z. phys. Chem. A168, 215 (1934).
  4. B. M. W. Trapnell, Quart. Rev. 8, 404 (1954).
  5. A. Turkevich, J. Howard, H. Taylor, J. Amer. Chem. Soc. 56, 2254, 2259 (1934).
  6. B. M. W. Trapnell, Chemisorption, London, 1955.
  7. С. З. Рогинский, Гетерогенный катализ в химической промышленности, Госхимиздат, М., 1955, стр. 29.
  8. С. З. Рогинский, Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях, Изд. АН СССР, М., 1949.
  9. Ф. Ф. Волькенштейн, Проблемы кинетики и катализа 8, 79 (1955); P. Aigrain, C. Dugas, Z. Electrochem, 56, 363 (1952); J. E. Germain, Compt. rend., 236, 238, 345 (1954); J. Chem. Phys. 51, 263 (1954); J. Engel, R. Hauffe, J. Elektrochem 57, 762 (1953).
  10. Ф. Ф. Волькенштейн и В. Б. Сандомирский, Проблема кинетики и катализ 56, 189 (1955).
  11. J. Weisz, J. Chem. Phys. 21, 2236 (1953).
  12. H. Clark, D. Y. Berets, Доклад на международном каталитическом конгрессе в Филадельфии, 1956.
  13. Э. Х. Еникеев, Доклад на конференции по физике и физико-химии катализа, Литографиздат, М., 1958.
  14. R. H. Bretton, Shen-wu-Wan, B. F. Dodge, Industr. and Engng. Chem. 44, 593 (1952).
  15. Л. Я. Марголис, О. М. Тодес, Проблемы кинетики и катализа, 6, 281 (1949).
  16. G. H. Twigg, Proc. Roy. Soc. A188, 93 (1946).
  17. П. Ю. Бутягин и С. Ю. Елович, Докл. АН СССР, 75, 711 (1950).
  18. И. Н. Поспелова, А. А. Раков и С. Я. Пшежецкий, Ж. физ. химии 30, 143 (1956).
  19. R. S. Surman, Advances Catal. and Related Subjects 7, 156 (1956).
  20. G. H. Twigg, Trans. Faraday Soc. 42, 657 (1946).
  21. Г. Д. Любарский, Докл. АН СССР 110, 12 (1956).
-

А. А. ТОЛСТОПЯТОВА, А. А. БАЛАНДИН и Е. И. КАРПЕЙСКАЯ

# КИНЕТИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИЙ СВЯЗИ С КАТАЛИЗАТОРОМ ОКИСЬ ХРОМА

В настоящей работе с целью определения энергий связи реагирующих атомов в молекуле с катализатором изучалась кинетика дегидрогенизации и дегидратации изопропилового спирта и дегидрогенизации циклогексана на окиси хрома, полученной прокаливанием бихромата аммония. Были определены относительные адсорбционные коэффициенты ацетона и водорода и вычислены истинные энергии активации реакции дегидрогенизации изопропилового спирта. Ранее [1—3] нами определялись энергии связи на окиси хрома, полученной осаждением нитрата хрома.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кинетические опыты проводились на обычной установке проточного типа. Вещество автоматически подавалось в каталитическую трубку с постоянной скоростью. Газообразные продукты реакции, по скорости выделения которых судили о скорости реакции, собирались в газометре с постоянным нижним уровнем. Все газовые объемы приведены к НТД. Температура электропечи поддерживалась постоянной с точностью до 1°. Конец кармана хромель-копелевой термолары, соединенной с потенциометром, находился в середине слоя катализата. Газообразные продукты реакции анализировались на аппарате ВТИ.

Для приготовления катализатора мелко измельченный в ступке бихромат аммония насыпался тонким слоем в фарфоровую чашку и нагревался слабым пламенем горелки. Полученная таким образом окись хрома в виде чешуек зеленого цвета нагревалась в токе водорода при 200°

Таблица 1

### Дегидрогенизация циклогексана на $\text{Cr}_2\text{O}_3$

(Скорость подачи 0,20 мл/мин; объем катализатора 10 мл;  $A_1=11,68$  мл/мин·мл кат;  
 $\epsilon_{\text{H}_2} = 31\,400$  кал/мол)

№ опыта	Температура в °C	$m_{\text{H}_2\text{B}}$ мл/мин· мл кат	$\lg k_0$	$\frac{\epsilon}{\lg k_0} \cdot 10^{-3}$	$m_{\text{H}_2}$ выч. по $\epsilon_{\text{H}_2} = 31,4$	Анализ катализата в вес. %	
						$\text{C}_6\text{H}_6$	$\text{C}_6\text{H}_{10}$
2	437	1,175	9,75	3,23	1,186	9,4	1,23
3	444	1,631	9,77	3,22	1,574	13,0	1,39
6	444	1,531	9,75	3,23	1,574	12,2	—
4	452	1,929	9,77	3,22	1,897	15,4	1,38
7	455	2,215	9,80	3,21	2,023	17,7	—
5	458	2,323	9,76	3,22	2,296	18,6	1,38

Среднее  $\lg k_0 = 9,76$ ;  $k_0 = 5,75 \cdot 10^9$ ;  $\frac{\epsilon_{\text{H}_2}}{\lg k_0} \cdot 10^{-3} = 3,23$

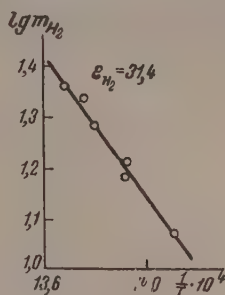
час, при 300° 1 час и при 400° 6 час. В трубку загружался 1г катализатора; объем катализатора 10 мл, длина слоя 6 см.

Исходные вещества: циклогексан — т. кип. 80° (741 мм);  $n_D^{20}$  1,2466;  $d_4^{19,5}$  0,7798 (формалитовая реакция отрицательна). Изопропиловый спирт — т. кип. 81—81,5° (748 мм);  $n_D^{20}$  1,3780,  $d_4^{20}$  0,7903. Ацетон — т. кип. 55° (749 мм);  $n_D^{20}$  1,3580;  $d_4^{20}$  0,7910.

Дегидрогенизация циклогексана изучалась в интервале температур 420—460° при скорости подачи 0,20 мл/мин. Газообразные продукты реакции представляли собой чистый водород; в жидких продуктах (катализате) определялось содержание непредельных (циклогексена) методом бромных чисел, и по показателю преломления катализата судили о содержании бензола. Степень превращения циклогексана, рассчитанная по водороду и бензолу, отличается не более чем на 1%. Результаты опытов приведены в табл. 1.

Энергия активации реакции дегидрогенизации циклогексана рассчитывалась по количеству миллилитров водорода, выделившихся в 1 мин. (мл/мин). Для расчета  $\lg k_0$  по формуле:  $\lg k_0 = \lg m + \frac{\varepsilon}{4,57T}$ , где  $m$  выражено в миллилитрах газа, выделившихся за 1 мин. на 1 мл катализатора (мл/мин·мл кат). Экспериментальные точки зависимости  $\lg m$  от  $\frac{1}{T}$  хорошо укладываются на прямую (фиг. 1).

Энергия активации дегидрогенизации циклогексана  $\varepsilon_{H_2} = 31,4$  ккал/мол.



Фиг. 1. Дегидрогенизация циклогексана

Таблица 2

### Дегидрогенизация и дегидратация изопропилового спирта

Скорость подачи 0,20 мл/мин; объем катализатора 10 мл;  $A_1 = 5,89$  мл/мин·мл кат;  $\varepsilon_{H_2} = 19\,200$  кал/мол,  $\varepsilon_{H_2O} = 33\,000$  кал/мол; катализатор  $Cr_2O_3$  (первая серия опытов)

№ опыта	Температура опыта в °C	Дегидрогенизация				Дегидратация			
		$m_{H_2}$ в мл/мин·мл кат	$\lg k_0$	$\varepsilon_{H_2} \cdot 10^{-3}$	$m_{H_2}$ выч. по $\varepsilon_{H_2} = 19,2$	$m_{C_3H_8}$ в мл/мин·мл кат	$\lg k_0$	$\varepsilon_{H_2O} \cdot 10^{-3}$	$m_{C_3H_8}$ выч. по $\varepsilon_{H_2O} = 33,0$
2	262	0,32	7,36	2,61	0,33	0,05	12,20	2,70	0,05
18	267	0,36	7,34	2,62	0,40	0,06	12,16	2,71	0,06
5	270	0,45	7,39	2,60	0,42	0,07	12,15	2,71	0,07
7	271,5	0,48	7,40	2,60	0,45	0,08	12,17	2,70	0,08
12	271,5	0,45	7,37	2,61	0,45	0,08	12,17	2,70	0,08
14	278	0,58	7,39	2,60	0,56	0,12	12,19	2,70	0,12
1	280	0,60	7,37	2,61	0,60	0,13	12,16	2,71	0,13
3	280	0,60	7,37	2,61	0,60	0,13	12,16	2,71	0,13
15	283	0,68	7,39	2,60	0,65	0,16	12,19	2,70	0,16
9	291	0,83	7,37	2,61	0,83	0,23	12,16	2,71	0,23
16	291	0,89	7,40	2,60	0,83	0,25	12,20	2,70	0,23
6	296	0,99	7,38	2,60	0,93	0,30	12,16	2,71	0,29
17	299	0,95	7,32	2,62	1,07	0,32	12,12	2,72	0,36
11	307	1,08	7,28	2,64	1,35	0,44	12,10	2,72	0,57

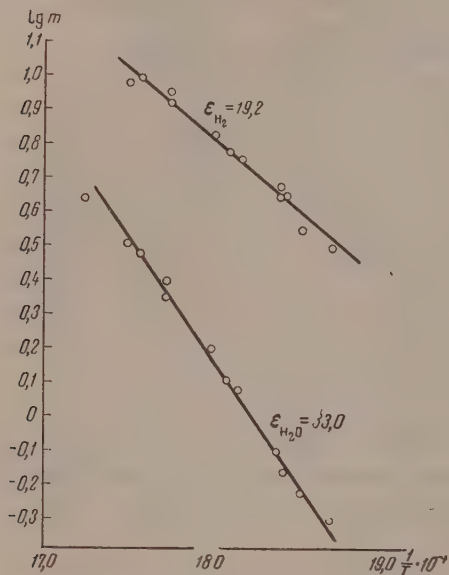
Среднее  $\lg k_0 = 7,37$ ;  $k_0 = 2,34 \cdot 10^{-7}$ ;  
 $\frac{\varepsilon_{H_2}}{\lg k_0} \cdot 10^{-3} = 2,61$

Среднее  $\lg k_0 = 12,16$ ;  $k_0 = 1,44 \cdot 10^{12}$ ;  
 $\frac{\varepsilon_{H_2O}}{\lg k_0} \cdot 10^{-3} = 2,71$

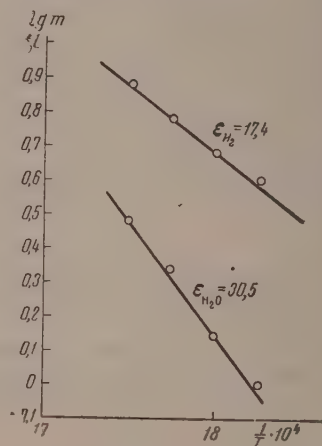


Дегидрогенизация и дегидратация изопропилового спирта исследовались в температурном интервале 260—300° в двух сериях опытов. Газообразные продукты реакции состояли только из водорода и пропилена. Результаты первой серии опытов сведены в табл. 2. График зависимости  $\lg m$  от  $\frac{1}{T}$  приведен на фиг. 2. Энергия активации реакции дегидрогенизации изопропилового спирта  $\epsilon_{H_2} = 19,2$  ккал/мол, энергия активации реакции дегидратации изопропилового спирта  $\epsilon_{H_2O} = 33,0$  ккал/мол. Вторая

серия опытов была проведена после продолжительной работы с катализатором, когда катализатор уменьшил свою активность. При этом в газо-



Фиг. 2. Дегидрогенизация и дегидратация изопропилового спирта



Фиг. 3. Дегидрогенизация и дегидратация изопропилового спирта (вторая серия опытов)

образных продуктах реакции изменилось соотношение водорода и непредельных. Газ по-прежнему не содержал иных продуктов, кроме водорода и пропилена. Экспериментальные данные второй серии приведены

Таблица 3

Дегидрогенизация и дегидратация изопропилового спирта

[катализатор  $Cr_2C_3$  (новая активность); скорость подачи 0,2 мл/мин;  
 $A_1 = 5,89$  мл/мин·мл кат, объем катализатора 10 мл;  $\epsilon_{H_2} = 17,4$  ккал/мол;  
 $\epsilon_{H_2O} = 30,5$  ккал/мол]

Температура в °C	Дегидрогенизация				Дегидратация			
	$m_{H_2}$ в мл/мин мл кат	$\lg k_0$	$\frac{\epsilon}{\lg k_0} \cdot 10^{-3}$	$m_{H_2}$ выч. по $\epsilon_{H_2} = 17,4$	$m_{C_3H_6}$ в мл/мин· мл кат	$\lg k_0$	$\frac{\epsilon_{H_2O}}{\lg k_0} \cdot 10^{-3}$	$m_{C_3H_6}$ выч. по $\epsilon_{H_2O} = 30,5$
275	0,40	6,55	2,66	0,38	0,10	11,12	2,74	0,087
283	0,48	6,52	2,67	0,49	0,14	11,15	2,74	0,14
291	0,60	6,54	2,66	0,59	0,22	11,17	2,73	0,19
299	0,76	6,53	2,67	0,76	0,30	11,13	2,74	0,31
Среднее $\lg k_0 = 6,53$ $k_0 =$					Среднее $\lg k_0 = 11,14$ ; $k_0 = 1,39 \cdot 10^{11}$ ;			
$= 3,39 \cdot 10^6$ ; $\frac{\epsilon_{H_2}}{\lg k_0} \cdot 10^{-3} = 2,7$					$\frac{\epsilon_{H_2O}}{\lg k_0} \cdot 10^{-3} = 2,74$			

з табл. 3 и на фиг. 3:  $\varepsilon_{H_2} = 17,4$  ккал/мол;  $\varepsilon_{H_2O} = 30,5$  ккал/мол. Как видно, уменьшение активности сопровождалось уменьшением энергий активации обеих реакций и предэкспоненциальных членов  $k_0$ .

Определение относительных адсорбционных коэффициентов водорода и ацетона. С целью определения относительных адсорбционных коэффициентов на катализаторе с новой активностью была изучена кинетика разложения спирта в присутствии продуктов реакции дегидрогенизации: водорода и ацетона. Оказалось, что присутствие водорода не вызывает

Таблица 4

Дегидрогенизация изопропилового спирта в присутствии водорода

( $A_1 + A_2 = 5,89$  мл/мин 3 мл кат; объем катализатора 10 мл;  
катализатор  $Cr_2O_3$ )

Тем. ература в °C					
275		291		299	
содержание спирта в мол. %	$m_{H_2}$ в мл/мин	содержание спирта в мол. %	$m_{H_2}$ в мл/мин	содержание спирта в мол. %	$m_{H_2}$ в мл/мин
100	4,1	100	6,0	100	7,6
82,0	4,2	81,5	5,8	79,3	7,5
47,9	4,1	37,0	5,5	48,8	7,8
				41,9	7,9

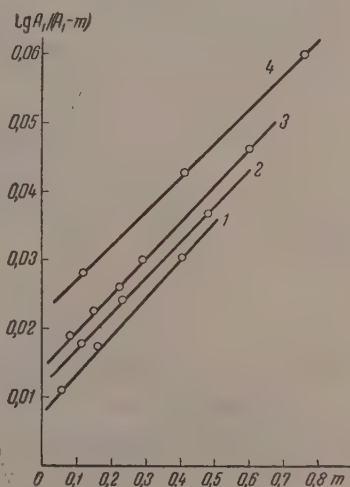
уменьшения скорости дегидрогенизации (табл. 4). Таким образом, относительный адсорбционный коэффициент водорода  $z_3 = 0$ . Относительные адсорбционные коэффициенты ацетона  $z_2$  вычислялись для случая, когда  $z_3 = 0$ , по точному методу, предложенному одним из нас [4]. Общее кинетическое уравнение Балаидина [4] для случая дегидрогенизации (дегидратации) спиртов при участии одного из продуктов реакции имеет вид:

$$[A_1(z_2 + z_3) + z_2 A_2] \ln \frac{A_1}{A_1 - m} - (z_2 + z_3 - 1) = k. \quad (1)$$

В нашем случае, когда  $z_3 = 0$ , уравнение (1), решенное относительно  $\ln \frac{A_1}{A_1 - m}$ , примет вид:

$$\ln \frac{A_1}{A_1 - m} = \frac{z_2 - 1}{z_2} (A_1 + A_2) m + \frac{k}{z_2 (A_1 + A_2)}, \quad (2)$$

где  $A_1$  — скорость поступления в трубку спирта;  $A_2$  — скорость поступления в трубку ацетона;  $m$  — скорость выделения водорода;  $z_2$  — относительный адсорбционный коэффициент ацетона;  $k$  — константа скорости реакции.  $A_1 + A_2$  от опыта к опыту постоянно и равно 5,89 мл/мин · мл кат ( $A_1$  и  $m$  — выражены в одних и тех же единицах: в миллилитрах водорода, соответствующих 100%-ному превращению спирта в 1 мин. на 1 мл катализатора).



Фиг. 4. Дегидрогенизация смесей изопропиловый спирт — ацетон при разных температурах: 1 — 275°; 2 — 283°; 3 — 291°; 4 — 299°.

Откладывая по оси ординат  $\lg \frac{A_1}{A_1 - m}$ , а по оси абсцисс  $m$ , получим прямую (фиг. 4), начальная ордината которой есть

$$a = \frac{k}{z_2(A_1 + A_2) \cdot 2,303}, \quad (3)$$

а угловой коэффициент

$$\gamma = \frac{z_2 - 1}{z_2(A_1 + A_2) \cdot 2,303}, \quad (4)$$

откуда можно найти  $z_2$  и  $k$ . Кроме того, зная значения  $z_2$ , можно по формуле

$$A_1 z_2 \ln \frac{A_1}{A_1 - m} - (z_2 - 1)m = k \quad (5)$$

определить значения  $k$  для различных температур.

Экспериментальные данные по разложению смесей изопропилового спирта с ацетоном приведены в табл. 5. Как и в случае разложения чистого спирта, газообразные продукты реакции состояли только из водорода и пропилена. В табл. 5 приведены значения  $z_2$ , вычисленные по формуле

$$z_2 = \frac{\frac{m_0}{m} - 1}{\frac{100}{p} - 1}, \quad (6)$$

примененной ранее в работах [5—6]. Значения  $z_2$ , вычисленные по уравнениям (3) и (4) на основании графика (фиг. 4), приведены в табл. 6.

Таблица 5

#### Дегидрогенизация изопропилового спирта в присутствии ацетона

(катализатор  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ; объем катализатора 10 мл;  $A_1 + A_2 = 5,89$  мл/мин · мл кат;

Количество спирта в мол. %	Температура в °C											
	275			283			291			299		
	$v_{\text{газ}}$ в мл/мин	$m_{\text{H}_2}$ в мл/мин	$z_2$	$v_{\text{газ}}$ в мл/мин	$m_{\text{H}_2}$ в мл/мин	$z_2$	$v_{\text{газ}}$ в мл/мин	$m_{\text{H}_2}$ в мл/мин	$z_2$	$v_{\text{газ}}$ в мл/мин	$m_{\text{H}_2}$ в мл/мин	$z_2$
100	5,00	4,03	—	6,20	4,80	—	8,20	6,00	—	10,6	7,60	—
74,14	2,03	1,72	3,82	3,40	2,35	2,97	3,74	2,91	3,03	5,2	4,10	2,42
65,50	—	—	—	2,70	2,25	2,14	2,60	2,10	3,50	4,7	3,70	2,00
48,87	0,8	0,7	4,56	1,33	1,15	3,04	1,81	1,50	2,88	2,35	1,90	2,88
32,06	—	—	—	—	—	—	0,90	0,80	3,06	1,40	1,21	2,48

Таблица 6

#### Определение истинной энергии активации дегидрогенизации изопропилового спирта [катализатор $\text{Cr}_2\text{O}_3$ (новая активность); $\varepsilon_{\text{ист}} = 16\,900$ кал/мол]

Температура в °C	$z_2$ по ур-ниям (3) и (4)	$k$ , вычислен. по ур-ниям (3) и (4)	$k$ , вычисл. по ур-нию (5)	$\lg k_0$	$\frac{\varepsilon_{\text{ист}}}{\lg k_0} \cdot 10^{-3}$	$k$ , вычисл. по $\varepsilon_{\text{ист}} = 16\,900$
275	4,25	0,44	0,46	6,39	2,65	0,45
283	3,40	0,56	0,55	6,39	2,65	0,56
291	3,50	0,69	0,72	6,32	2,67	0,68
299	3,12	0,93	0,92	6,51	2,60	0,87

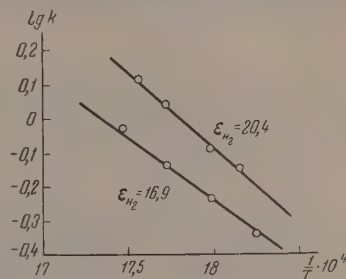
Среднее  $\lg k_0 = 6,40$ ;  $k_0 = 2,51 \cdot 10^6$ ;  $\frac{\varepsilon_{\text{ист}}}{\lg k_0} \cdot 10^{-3} = 2,64$

На основании данных настоящей работы вычислены разность теплот адсорбции ацетона и изопропилового спирта  $\Delta H$ , изменение свободной



энергии  $\Delta F$  и изменение энтропии  $\Delta S$  [7] при адсорбционном вытеснении на каталитически активных центрах (табл. 7).

**Определение истинных констант скорости и истинной энергии активации реакции дегидрогенизации изопропилового спирта.** В табл. 6 составлены значения  $k$ , полученные из выражений (3) и (4) и по формуле (5). Зависимость  $\lg k$  от  $\frac{1}{T}$  приведена на фиг. 5. Истинная энергия активации дегидрогенизации изопропилового спирта (первой серии опытов)  $\epsilon_{\text{ист}} = 16,9$  ккал/мол, а кажущаяся энергия активации  $\epsilon_{\text{H}_2} = 17,4$  ккал/мол. Считая поверхность нашего катализатора квазигомогенной [8], мы могли, используя значения  $z_2$ , полученные во второй серии опытов, рассчитывать по формуле (5) значения  $k$  для первой серии опытов (табл. 8, фиг. 5). Такой расчет дал  $\epsilon_{\text{ист}} = 20,4$  ккал/мол, тогда как  $\epsilon_{\text{H}_2} = 19,2$  ккал/мол. Как показывает сопоставление кажущихся и истинных энергий активации, разница между ними невелика и составляет в первой серии опытов всего лишь 1, 2 ккал/мол, а во второй серии — 0,5 ккал/мол. Таким образом, работая с незначительными процентами превращений (до 30), порядок реакции можно считать приблизительно нулевым. Этот результат находится в согласии с данными одного из нас с Богдановой и Щегловой [9], показавшими для ряда опытов, что истинные энергии активации дегидрогенизации спиртов лишь немного отличаются от кажущихся, и часто разница лежит почти в пределах ошибки опыта. В работе одного из нас с Исагуляном [10] по дегидрогенизации гидроароматических углеводородов на окиси хрома также было показано, что разница между истинными и кажущимися энергиями



Фиг. 5. Истинные энергии активации дегидрогенизации изопропилового спирта при разных активностях

Таблица 7

Изопропиловый спирт — ацетон  
( $\Delta H = 1750$  кал/мол)

Температура в °K	$z_2$	$-\Delta F$ в кал/мол	$\Delta S$ в кал/град.мол
548	4,25	1575	6,06
556	3,40	1350	5,57
564	3,50	1400	5,60
572	3,12	1520	4,86

Таблица 8

Определение истинной энергии активации дегидрогенизации изопропилового спирта [катализатор  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (первоначальная активность);  $\epsilon_{\text{ист}} = 20\,400$  кал/мол]

Температура в °C	$k$	$\lg k_0$	$\epsilon_{\text{ист}} / \lg k_0 \cdot 10^{-3}$	$k$ , вычисл. по $\epsilon_{\text{ист}} = 20\,400$
278	0,71	7,92	2,57	0,72
283	0,82	7,91	2,58	0,85
291	1,10	7,94	2,57	1,10
296	1,28	7,95	2,56	1,23

Среднее  $\lg k_0 = 7,93$ ;  $k_0 = 8,51 \cdot 10^7$ ;  $\epsilon_{\text{ист}} / \lg k_0 \cdot 10^{-3} = 2,57$ ,

активации невелика. Это обстоятельство позволяет для расчета энергий связей применить кажущиеся энергии активации.

**Определение энергий связей.** Для расчета энергий связей были использованы найденные нами кажущиеся энергии активации трех реакций: дегидрогенизации циклогексана ( $\varepsilon_{\text{H}_2} = 31,4$  ккал/мол), дегидрогенизации изопропилового спирта ( $\varepsilon_{\text{H}_2} = 19,2$  ккал/мол) и дегидратации изопропилового спирта ( $\varepsilon_{\text{H}_2\text{O}} = 33,0$  ккал/мол). Величины энергетических барьеров вычислены по формуле:  $E = -\frac{4}{3}\varepsilon$ ; получено, что  $E_1 = -41,8$  ккал/мол,  $E_2 = -25,6$  ккал/мол;  $E_3 = -44$  ккал/мол. Энергии связи рассчитаны по формулам (8) в работе [1]; энергии связей между атомами реагирующей

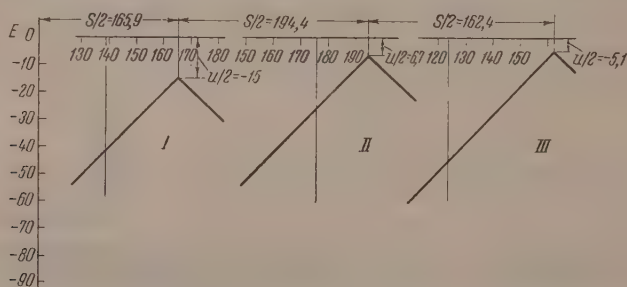
Таблица 9

Влияние носителя на энергию связи

Катализатор	$Q_{\text{HCr}}$	$Q_{\text{CCr}}$	$Q_{\text{OCr}}$
$\text{Cr}_2\text{O}_3$ из $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	60,8	8,8	45,2
$\text{Cr}_2\text{O}_3$ из $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ на асбесте	57,7	14,8	35,1
$\text{Cr}_2\text{O}_3$ из $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ , осажденный содой	54,7	11,0	71,8
$\text{Cr}_2\text{O}_3$ из $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ , осажденный содой на асбесте	60,7	11,9	44,9

молекулы взяты из монографии Коттрела [11]. Получены следующие значения:  $Q_{\text{HCr}} = 60,8$  ккал;  $Q_{\text{CCr}} = 8,8$  ккал;  $Q_{\text{OCr}} = 45,2$  ккал. Значения адсорбционных потенциалов оказались следующими:  $q_1 = 139,2$  ккал (дегидрогенизация циклогексана);  $q_2 = 175,6$  ккал (дегидрогенизация спирта);  $q_3 = 123,6$  ккал (дегидратация спирта).

**Обсуждение результатов опытов.** В табл. 9 сопоставлены полученные нами данные по энергиям связей с данными, взятыми из табл. 1 работы [2]. Все энергии связей, приведенные в табл. 9, определены по одним и тем же реакциям: дегидрогенизации циклогексана или метилциклогек-



Фиг. 6. Вулканообразные кривые. Дегидрогенизация циклогексана I; дегидрогенизация изопропилового спирта — II; дегидратация изопропилового спирта — III

сана, дегидрогенизации и дегидратации изопропилового спирта. В работе [3] уже указывалось на то, что введение асбеста приводит к значительному снижению  $Q_{\text{OCr}}$ . Эта закономерность подтверждается и при сравнении наших данных с данными, полученными на окиси хрома из

бихромата аммония, нанесенной на асбест [12]. В работе [2] указывалось также, что катализаторы, полученные прокаливанием бихромата, образуют с кислородом связи менее прочные, чем осажденные катализаторы. Сравнение проводилось с катализатором на асбесте, т. е. сравнивались вторая и третья строка в табл. 9. Данные настоящей работы подтверждают и эту закономерность. Но при этом следует отметить, что катализаторы, полученные прокаливанием бихромата, менее прочно связываются также с углеродом. Правда, нанесение на асбест такого катализатора приводит к существенному увеличению  $Q_{\text{сст}}$ . Сравнение положения секущих на вулканобразных кривых (фиг. 6) и фиг. 7 работы [3] заставляет отдать предпочтение катализаторам, полученным осаждением.

### ВЫВОДЫ

1. Изучена кинетика дегидрогенизации и дегидратации изопропилового спирта на окиси хрома, полученной прокаливанием бихромата аммония. Определены относительные адсорбционные коэффициенты ацетона и водорода.
2. Определены энергии активации реакций: дегидрогенизации и дегидратации изопропилового спирта, дегидрогенизации циклогексана.
3. Определены энергии связи реагирующих атомов в молекуле с катализатором. Проведено сравнение с каталитическими свойствами окиси хрома, получаемой другими способами.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова и  
Институт органической химии  
им. Н. Д. Зелинского  
Академии наук СССР

Поступило  
2.IV.1957

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Баландин и А. А. Толстопятова, Ж. физ. химии 30, 1367 (1956).
2. А. А. Баландин и А. А. Толстопятова, Ж. физ. химии, 30, 1636 (1956).
3. А. А. Толстопятова, К. А. Дулицкая и А. А. Баландин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1956, 1256.
4. А. А. Баландин, Ж. общ. химии 12, 153, 160 (1942).
5. А. А. Баландин, О. К. Богданова и А. П. Щеглова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1946, 497; 1955, 723.
6. А. А. Толстопятова, А. А. Баландин и Э. М. Дмитриев, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1956, 1404.
7. А. А. Баландин, Докл. АН СССР, 63, 33 (1945).
8. А. А. Баландин, Докл. АН СССР, 93, 55 (1953).
9. О. К. Богданова, А. А. Баландин и А. П. Щеглова Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1957, 795.
10. А. А. Баландин и Г. В. Исагулянц, Докл. АН СССР 63, 139 (1948).
11. Т. Коттрел, Прочность химических связей, ИЛ, М., 1956.
12. П. Тетени, Дипломная работа, МГУ, М, 1954.

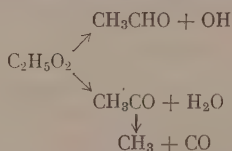


Л. И. АВРАМЕНКО и Р. В. КОЛЕСНИКОВА  
РЕАКЦИИ СВОБОДНЫХ ЭТИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ  
С МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ

В связи с развитием теории окисления углеводородов особое значение приобретает изучение реакций свободных алифатических радикалов с молекулярным кислородом и, в частности, реакций этильных радикалов.

В литературе имеется большое число работ, в которых реакции алифатических радикалов с кислородом используются для построения схем механизмов окисления углеводородов без достаточного, как нам кажется, обоснования. Работ, непосредственно посвященных изучению реакций радикалов с кислородом, имеется мало.

Изучению реакции этильных радикалов с молекулярным кислородом посвящены работы Джонса и Бейтса [1], Налбандяна [2], Грея [3], Финкельштейна и Нойеса [4]. Анализ этих литературных данных показывает, что имеются различные точки зрения на механизм взаимодействия этильных радикалов с молекулярным кислородом. Так, например, в работе Налбандяна [2] делается вывод о том, что первоначально образуется перекисный радикал  $C_2H_5OO\cdot$ , который приводит к образованию перекиси как первичного продукта. Альдегиды получают при дальнейшем превращении перекиси. Финкельштейн и Нойес [4] считают, что первоначально образующийся радикал  $C_2H_5OO\cdot$  может далее распадаться по схеме:



Общим недостатком работ предыдущих авторов является невозможность решения вопроса о последовательности образования продуктов реакции. Например нельзя однозначно заключить как образуется ацетальдегид — непосредственно из радикала  $C_2H_5\cdot$  и  $O_2$ , или через предварительное образование гидроперекиси этила. Отметим, что вообще во всех фотохимических опытах, в которых освещению подвергается кислородно-углеводородная смесь, продукты реакции являются, по-видимому, результатом многих сложных процессов. Поэтому результаты таких опытов могут привести к ошибочным интерпретациям.

С целью избежания недостатков предыдущих авторов в вопросах изучения реакций этильных радикалов с молекулярным кислородом нами был избран иной путь решения этого вопроса, его отличие состоит, главным образом в возможности улавливания первичных продуктов взаимодействия этильного радикала с молекулой кислорода. Более того, мы можем на основе метода различения последовательности элементарных реакций радикалов и атомов [5] уловить вторичные продукты реакции и отличить эти вторичные продукты от первичных. В наших опытах этильные радикалы получились воздействием атомов водорода на этилен. Здесь существенно отметить, что зона получения радикала отделялась от зоны реакции с кислородом, и таким образом было исключено воздействие влияния на реакцию других факторов (света, возбужденных частиц, сенсификации).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыты проводились на вакуумной струевой установке, изготовленной из молибденового стекла. Принципиальная схема установки дана нами ранее [5]. Молекулярный водород (предварительно осушенный) поступал в разрядную трубку, питаемую трансформатором высокого напряжения (напряжение 5000 V, сила тока 250 mA). Далее струя проходила сопло и реакционный сосуд. Сопло длиной 30 мм имело диаметр у разрядной трубки 1—1,5 мм, а у реакционного сосуда 3—4 мм. К соплу в реакционный сосуд через отдельный ввод подавался этилен. Температура измерялась термопарой, которая могла быть помещена в различных местах реакционного сосуда. Молекулярный кислород через специальные вводы подавался в различные места реакционного сосуда. При этом необходимо было соблюдать условия, при которых гарантировано отсутствие диффузии кислорода и этилена в разряд. В съемной ловушке, охлаждаемой жидким азотом, конденсировались продукты реакции. В ловушку заранее наливалось определенное количество воды.

Давление в реакционном сосуде измерялось ртутным манометром при помощи отчетного микроскопа. Дозировка всех газов производилась при помощи калиброванной колбы и кранов-вентилей. Откачка производилась форвакуумным и вакуумным насосами (вакуумные насосы имели мощность 100 л/сек). Расстояние между соплом и ловушкой было 40 см.

Анализ продуктов производился следующим образом: гидроперекись определялась полярографическим методом в 0,02 N растворе HCl, а также титрованием выделившегося йода при реакции с KI в кислой среде. Альдегиды определялись полярографическим методом в 0,1 N растворе LiOH. Окись этилена определялась по реакции с насыщенным раствором  $MnCl_2$ . При этой реакции образуется нерастворимая гидроокись марганца, которая наблюдается в виде мути. Количественно мутность определялась нефелометром через три суток после смешивания растворов. Для того чтобы нефелометром по мутности можно было определить концентрации окиси этилена, прибор был предварительно проградуирован по концентрациям окиси этилена.

### Доказательство образования этильных радикалов при взаимодействии атомов водорода с молекулой этилена

Как известно [6, 7], свинцовое зеркало охотно реагирует с алифатическими радикалами и не затрагивается атомами водорода. Известно также [8], что атомы водорода охотно взаимодействуют с сажей. Поэтому, помещая свинцовое зеркало в реакционный сосуд на пути струи и наблюдая исчезновение его, можно заключить о наличии этильного радикала в данном месте сосуда. Помещая сажевое «зеркало» в том же месте сосуда и наблюдая его исчезновение, можно заключить о наличии в данном месте сосуда атомов водорода. Для доказательства образования этильных радикалов при реакции атомов водорода с этиленом в условиях наших опытов были проделаны опыты с двумя типами зеркал — сажевым и свинцовым. Сажевое «зеркало» представляло собой стеклянную лопаточку, закопченную с одной стороны. Свинцовое зеркало представляло собой такую же лопаточку, на которую с одной стороны наносился слой свинца испарением в вакууме. Приготовление свинцовых и других металлических зеркал производилось в специальном приборе, схематически изображенном на фиг. 1.

Прибор был изготовлен из кварцевого стекла. Свинец помещался в углубление в приборе и после откачки нагревался газовой горелкой. Пары свинца конденсировались на поверхности лопаточки, на той ее стороне, которая была обращена к свинцу. Противоположная сторона лопаточки располагалась поворотом шлифа так, что прикасалась к холодной поверхности углубления и оставалась чистой. Этим способом можно было, при достаточном навыке, наносить зеркала различной толщины. Приго-

товненное таким способом зеркало вводилось затем через шлифы в реакционный сосуд и ставилось своей зеркальной поверхностью перпендикулярно к направлению потока. Как свинцовые, так и сажевые зеркала могли помещаться на разных расстояниях от сопла, в зависимости от того, через какой отросток они вводились в сосуд. Нами было показано,



Фиг. 1. Схема прибора для нанесения металлических зеркал в вакууме: 1 — стеклянная лопаточка; 2 — углубление

что атомы водорода, вытягиваемые из разряда в сухом водороде, быстро (за 5—6 мин.) удаляли сажевое зеркало, находящееся на расстоянии 2 см от сопла. Свинцовое зеркало, находящееся на том же расстоянии, атомами водорода не затрагивалось в течение 30 мин., но быстро (за 1—2 мин.) удалялось алифатическими радикалами, которые возникали при добавках в реакционную зону этилена. Следовательно, при взаимодействии атома водорода с этиленом действительно образуется этильный радикал. Мыслимое образование метильного радикала и совместное присутствие этильного и метильного радикалов в условиях наших опытов не мешает изучению реакции этильных радикалов с молекулярным кислородом, поскольку продукты реакции этих радикалов будут разные. Для изучения реакций этильного радикала с молекулой кислорода важно исключить реакцию атомов Н, поскольку реакция атомов Н с молекулой кислорода может приводить к образованию атомов кислорода. Поэтому при изучении реакций этильного радикала, полученного взаимодействием  $H + C_2H_4$ , нужно вводить молекулярный кислород в зону на такие расстояния от места смешения  $H + C_2H_4$ , где атомы Н отсутствуют. В условиях наших опытов таким расстоянием оказалось расстояние от сопла в 2 см и больше.

### РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате опытов нами установлено, что этильный радикал с молекулярным кислородом образует в качестве продуктов реакции ацетальдегид, окись этилена и гидроперекись. При этом выяснилось, что направления реакции  $C_2H_5 + O_2$  зависят от того, как обработана поверхность реакционного сосуда. Образование окиси этилена идет с участием поверхности, обработанной продуктами разряда в парах воды. Поверхность сосуда, обработанная продуктами из разряда в водороде, изменяет направление этой реакции таким образом, что окись этилена не образуется в заметных количествах. В то же время оказывается, что на образование ацетальдегида данная обработка поверхности сосуда не оказывает своего влияния.

Характерно, что ни в каком случае не обнаруживается формальдегид при реакции этильного радикала с молекулой кислорода. Формальдегид обнаруживается среди продуктов реакции только в том случае, если в зоне реакции появляется атом водорода, который, взаимодействуя с  $O_2$ , может дать атом кислорода. Так, например, в наших опытах наблюдалось образование формальдегида в тех случаях, когда молекулярный кислород подавался к месту смешения  $H$  с  $C_2H_4$ .

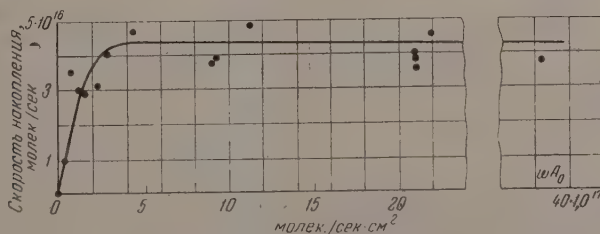
В таблице представлены результаты опытов при  $220^\circ$ , полученные на установке, реакционный сосуд которой имел площадь поперечного сечения  $S = 2,31 \text{ см}^2$ . Молекулярный кислород в этих опытах подавался на расстоянии 2 см от места смешения  $H$  с  $C_2H_4$ . Увеличение концентрации  $O_2$  в зоне реакции приводит, как это видно из таблицы, к росту



№ пыта	Состояние поверхности	Общее давлени- е в мм	Скорость струи в см/сек	Скорость подачи этилена через $1 \text{ см}^2 \cdot 10^{-10}$	Давление $\text{O}_2$ в мм	Рассто- яние ловуш- ки, охлажд. жидким азотом в см	Скорость образования		
							окисл этилена	ацет- альде- гида	пере- киси
70	Обработана газами из разряда в парах воды	6	1100	2,5	0,1	40	—	1,64	1,5
87	То же	7	1100	3,3	0,04	40	5,4	0,8	1,1
86	»	7	1100	3,3	0,035	40	4,7	0,63	—
93	»	7	1100	3,3	0,015	40	3,5	0,49	—
91	»	7	1100	3,3	0,005	40	3,7	0,43	—
95	»	7	1100	3,3	0,001	40	2,9	0,01	—
98	»	7	1100	3,3	0	40	0	0	0
120	Обработана продуктами из разряда в $\text{H}_2$	5	900	4,3	0,025	40	Не обна- ружено	0,44	—
121	То же	5	900	4,1	0,03	150	Не обна- ружено	0,25	—

коростей образования продуктов реакции. В том случае, когда поверхность сосуда обработана продуктами из разряда в парах  $\text{H}_2\text{O}$ , главным продуктом реакции является окись этилена.

Ацетальдегид и органическая гидроперекись получают примерно равных количествах. В том случае, когда стенки обработаны продуктами из разряда в водороде, окись этилена не обнаруживается нашим методом анализа. Ацетальдегид получается практически в тех же количествах, что и в первом случае. Это свидетельствует о том, что образование киси этилена зависит от состояния поверхности реакционного сосуда.

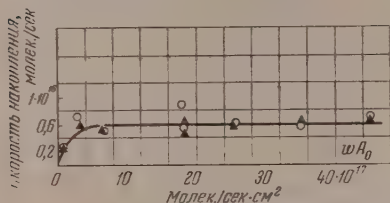


Фиг. 2. Зависимость скорости накопления окиси этилена от скорости подачи этилена

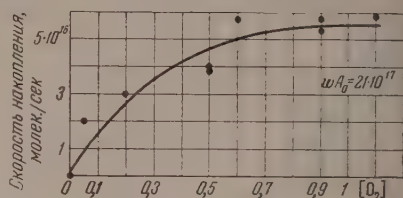
В случае, когда окись этилена образуется в больших количествах, расстояние холодной стенки также не влияет на скорость накопления окиси. Что касается наличия в продуктах реакции  $\text{CO}_2$ , то нам ее обнаружить по оглощению в щелочи не удалось из-за малых количеств. Однако на этом основании нельзя сказать, что  $\text{CO}_2$  не образуется, так как мы измеряли содержание  $\text{CO}_2$  в газе только с точностью до 0,4—0,5 %. Поиски окиси углерода среди продуктов реакции в условиях наших опытов окончились неудачей. Нам не удалось обнаружить окиси углерода, возможно также из-за малой чувствительности метода анализа. Поэтому мы можем только сказать, что если и образуется окись углерода, то ее количества не превышают 25 % от количества окиси этилена.

На фиг. 2 и 3 представлены результаты другой серии опытов, проведенных в другом сосуде, обработанном продуктами из разряда в парах воды.

В этой серии опытов этильные радикалы получались из этилена и атомов водорода, а молекулярный кислород подавался прямо к соплу. Поскольку кислород подавался к месту смешения Н с  $C_2H_4$ , реакция  $H + O_2$  не была

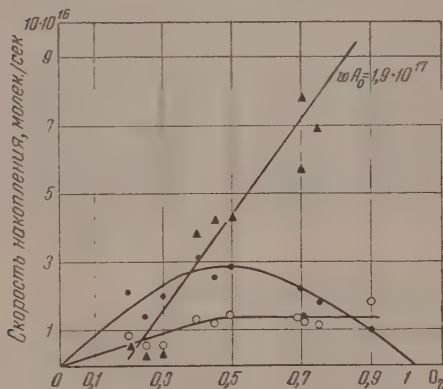


Фиг. 3. Зависимость скоростей накопления альдегидов от скорости подачи этилена:  $\blacktriangle$  —  $CH_2O$ ;  $\circ$  — ацетальдегид



Фиг. 4. Зависимость скорости накопления окиси этилена от концентрации кислорода

полностью исключена, что и привело, по-видимому, к образованию  $CH_2O$ . Опыты велись при температуре  $T = 110^\circ$ , давлении  $p_{H_2} = 8$  мм и добавках кислорода  $p_{O_2} \approx 0,1$  мм. Реакционный сосуд имел площадь поперечного сечения  $S = 7,55$  см<sup>2</sup>. Как видно из фиг. 2 и 3, в опытах измерялись скорости накопления окиси этилена, формальдегида и ацетальдегида в за-



Фиг. 5. Зависимость скорости накопления продуктов реакции от концентрации кислорода в сосуде, обработанном атомами водорода:  $\blacktriangle$  — формальдегид;  $\circ$  — ацетальдегид;  $\bullet$  — окись этилена

висимости от скорости подачи этилена ( $wA_0$ ).

На фиг. 4 представлена зависимость скорости накопления окиси этилена от концентрации молекулярного кислорода. Как следует из фиг. 4, зависимость скорости накопления окиси этилена при постоянном значении  $wA_0 = 21 \cdot 10^{17}$  молек./сек.·см<sup>2</sup> от концентрации кислорода в этом сосуде примерно такая же, как уже приведенная в таблице.

На фиг. 5 приведены результаты опытов, проведенных в этом же сосуде при постоянном значении  $wA_0 = 1,9 \cdot 10^{17}$  молек./сек.·см<sup>2</sup>, но уже несколько обработанном атомами водорода. Под определением «несколько обработанном атомами водорода» следует понимать то, что в сосуде непрерывно велись опыты с использованием разряда в  $H_2$  и между опытами не было обработки продуктами из разряда в парах воды. Оказывается, если в новом сосуде, еще ничем не обработанном, получается окись этилена, то по мере работы с разрядом в  $H_2$  окись этилена перестает получаться, если не обрабатывать сосуд продуктами из разряда в парах воды.

Из фиг. 5 видно, что при достаточно больших концентрациях кислорода получают относительно большие выходы формальдегида и, наоборот, малые выходы окиси этилена. Для образования окиси этилена в этих условиях имеется оптимальная концентрация кислорода. Более длительной обработкой сосуда атомами водорода можно добиться того, что при любых концентрациях кислорода окись этилена практически не будет получаться. Что же касается ацетальдегида, то его поведение отлично как от поведения формальдегида, так и окиси этилена.





## ВЫВОДЫ

1. Продуктами реакции этильного радикала с молекулярным кислородом при температурах от 100 до 300° являются как окись этилена, так и ацетальдегид и гидроперекись.

2. На направление реакции  $C_2H_5 + O_2$  сильно влияет состояние поверхности реакционного сосуда.

3. Образование окиси этилена при взаимодействии этильного радикала и молекулы кислорода происходит на стенках реакционного сосуда, обработанных продуктами из разряда в парах воды.

4. Взаимодействие этильного радикала с молекулой кислорода ни прямым путем, ни через промежуточные реакции не приводит к образованию формальдегида при температурах до 300°.

Институт химической физики  
Академии наук СССР

Поступило  
18.IV.1957

## ЛИТЕРАТУРА

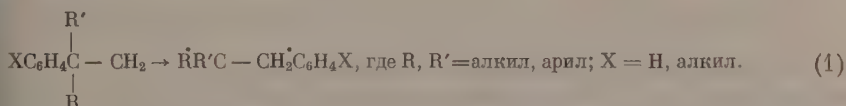
1. L. T. Jones, J. R. Bates, J. Amer. Chem. Soc. 56, 2285 (1934).
2. А. Б. Налбандян, Докл. АН СССР 66, 413 (1949).
3. J. A. Gray, J. Chem. Soc. 1952, 3150.
4. A. Finkelstein, W. A. Noyes, Disc. Faraday Soc. 14, 76 (1953).
5. Л. И. Авраменко и Р. В. Колесникова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1955, 3, 386.
6. F. A. Paneth, W. Lautsch, Ber. 64, 2708 (1931).
7. T. G. Pearson, P. L. Robinson, E. M. Stoddart, Proc. Roy. Soc. A142, 275 (1933).
8. Л. И. Авраменко, Ж. физ. химии 20, 1299 (1946).

А. Н. НЕСМЕЯНОВ, Р. Х. ФРЕЙДЛИНА и В. Н. КОСТ

# ГОМОЛИТИЧЕСКАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ

## 1, 1, 1-ТРИХЛОР-2-БРОМПРОПЕНА

До недавнего времени вопрос о возможности перегруппировки свободных радикалов в растворах являлся спорным (ср., например, [1—3]). настоящее время надежно установлен ряд таких перегруппировок. Известно несколько случаев перегруппировки в радикалах за счет миграции арила [4—9] по схеме (1):

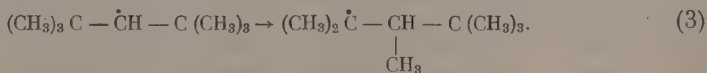


одна из авторов этой статьи и Захаркиным [10] найдена перегруппировка в радикале за счет миграции хлора по схеме (2):

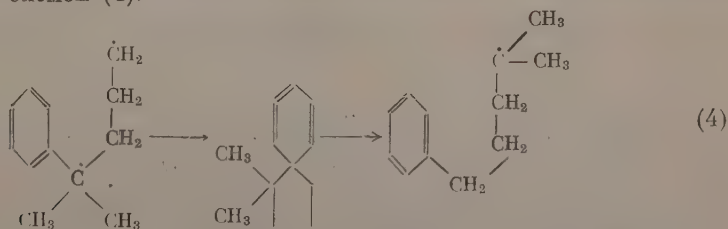


та перегруппировка наблюдалась при исследовании реакции присоединения бромтрихлорметана или бромистого водорода к 1,1,1-трихлорпропену в присутствии перекиси бензоила.

В литературе имеются противоречивые данные относительно возможности перегруппировки в радикалах за счет миграции метильной группы. В ряде работ [9, 11, 12] показано, что неопентильный радикал не изомеризуется. Караш и сотрудники [13] считают, что они наблюдали перегруппировку этого типа при бромировании 2,2,4,4-тетраметилпентана при 200° по схеме (3):



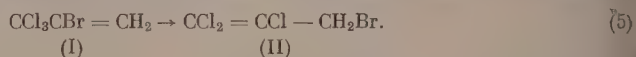
Несколькими путями [14—17] было показано, что перегруппировки в радикалах за счет миграции водорода от соседнего атома углерода невозможны; перегруппировки за счет перехода водорода от более отдаленных атомов углерода имеют место [14]. При декарбонилировании [18] 5-метил-5-фенилгексаналя происходит перегруппировка, которую авторы изображают схемой (4):



Несколько нам известно, до сих пор не изучен ни один случай гомолити-

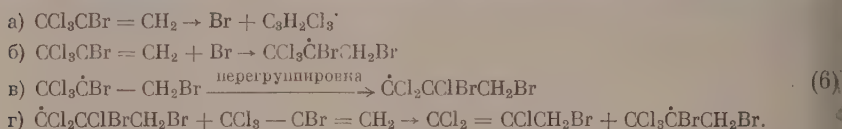
ческого превращения какого-либо соединения в вещество изомерное, т. е. случай гомолитической изомеризации.

В настоящей статье мы сообщаем о гомолитической изомеризации 1,1,1-трихлор-2-бромпропена в 1,1,2-трихлор-3-бромпропен-1 по схеме (5)

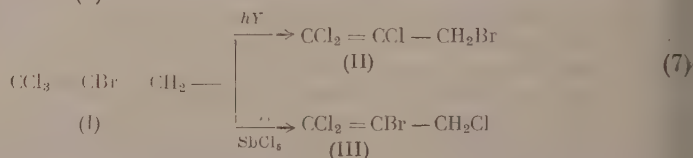


При стоянии образца этого соединения после некоторого индукционного периода (в течение 1—2 суток) или при освещении ртутной лампой в течение нескольких минут без нагревания он изомеризуется нацело в 1,1,2-трихлор-3-бромпропен-1. Добавка гидрохинона или диметиланилина к 1,1,1-трихлор-2-бромпропену препятствует изомеризации, и образцы, содержащие ингибитор, сохранялись без изменения больше месяца.

Мы предполагаем, что изомеризация протекает по следующей схеме:



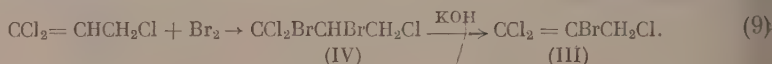
Найденный нами случай гомолитической изомеризации  $\text{CCl}_3\text{CBr} = \text{CH}_2$  интересен тем, что эта изомеризация по направлению отличается от аннонотропной аллильной перегруппировки того же соединения. Нами показано, что 1,1,1-трихлор-2-бромпропен претерпевает аллильную перегруппировку под действием пятихлористой сурьмы или хлористого алюминия с образованием 1,1,3-трихлор-2-бромпропена-1. Обе перегруппировки сопоставлены в схеме (7):



Способы получения исследуемых веществ и доказательства их строения кратко сводятся к следующему. Исходным веществом для получения 1,1,1-трихлор-2-бромпропена служил 1,1,1-трихлор-2,3-дибромпропан, полученный действием брома на 1,1,1-трихлорпропен в среде уксусной кислоты без освещения. При действии на 1,1,1-трихлор-2,3-дибромпропан едкого кали в среде этилцеллозольва при охлаждении в качестве единственного продукта реакции получен 1,1,1-трихлор-2-бромпропен по схеме:



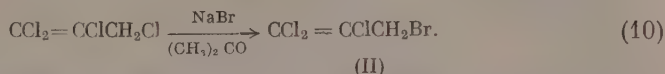
Аллильный изомер этого соединения — 1,1,3-трихлор-2-бромпропен-1 получен по схеме (9):



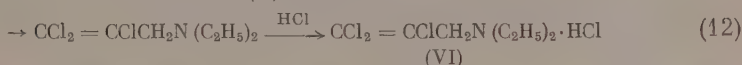
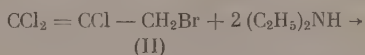
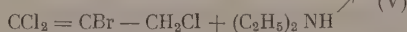
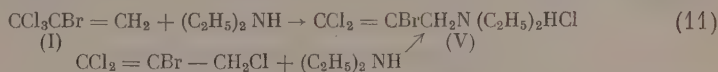
Строение вещества (IV) подтверждено гидролизом азотной кислотой (уд. в. 1,52) с получением с хорошим выходом  $\alpha$ -бром- $\beta$ -хлорпропионовой кислоты. Последняя под действием спиртовой щелочи дала  $\alpha$ -бромакриловую кислоту. О действии концентрированной азотной кислоты на полихлоралканы см. [19]. Изомеризация вещества (I) в вещество (III) под действием  $\text{SbCl}_5$  (схема 7) подтверждает строение (I), так как обратная изомеризация веществ типа (III) в вещества типа (I) неизвестна.



1,1,2-Трихлор-3-бромпропен-1 — продукт гомолитической изомеризации вещества (I) (схема 5) был синтезирован независимым путем по схеме (10):



Все три трихлорбромпропена (I)–(III), полученные как посредством изомеризации по схеме (7), так и независимым путем по схемам (9) и (10), были идентифицированы в виде твердых хлоргидратов их диэтиламинопроизводных, полученных по схемам (11) и (12)



Хлоргидрат (VI) не показал депрессии температуры плавления смешанной пробы с заведомым образцом, полученным ранее [20]. 1,1,1-Трихлор-2-бромпропен (I) и его аллильный изомер (III), полученный как изомеризацией, так и по схеме (9), дают при взаимодействии с бензолом в присутствии хлористого алюминия одно и то же соединение строения  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CBr} = \text{CCl}_2$ .

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 1, 1, 1-Трихлор-2-бромпропен

К 48 г 1,1,1-трихлор-2,3-дибромпропана\* при охлаждении и перемешивании по каплям был прибавлен раствор 10 г одного капли в 75 мл этилцеллозольва. Перемешивание продолжалось еще 3 часа. После разбавления водой выделившееся масло было отделено, промыто водой и высушено над сульфатом натрия. При перегонке было получено 25 г (71% от теорет.) 1,1,1-трихлор-2-бромпропена с т. кип.  $57-58^\circ$  (15 мм);  $n_D^{20}$  1,5323;  $d_4^{20}$  1,8493; найдено  $MR$  37,52; вычислено  $MR$  37,95.

При нагревании 10 г трихлорбромпропена с 8,5 г диэтиламина в 50 мл метилового спирта на водяной бане в течение 4 час. получено 9 г (77% от теорет.)  $\text{CCl}_2 = \text{CBrCH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  с т. кип.  $59^\circ$  (1 мм);  $n_D^{20}$  1,5079;  $d_4^{20}$  1,4060; найдено  $MR$  55,33; вычислено  $MR$  55,50

Найдено %: С 32,35; 35,39; Н 4,78; 4,81; N 5,43; 5,26  
 $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{BrN}$ . Вычислено %: С 32,21; Н 4,43; N 5,36

Хлоргидрат: т. пл.  $144-145^\circ$  (из бензола + хлороформ)

Найдено %: С 28,64; 28,58; Н 4,65; 4,58  
 $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{Cl}_3\text{BrN}$ . Вычислено %: С 28,26; Н 4,45

Нагреванием 1,1,1-трихлор-2-бромпропена (15 г) с 50 мл бензола в присутствии 0,5 г хлористого алюминия было получено 14 г (78% от теорет.)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CBr} = \text{CCl}_2$  с т. кип.  $97-98^\circ$  (2 мм);  $n_D^{20}$  1,5840;  $d_4^{20}$  1,5566; найдено  $MR$  57,19; вычислено  $MR$  57,19

Найдено %: С 40,80; 40,93; Н 2,56; 2,64  
 $\text{C}_9\text{H}_7\text{Cl}_2\text{Br}$ . Вычислено %: С 40,64; Н 2,65

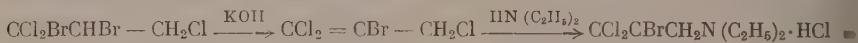
\* 1,1,1-Трихлор-2,3-дибромпропан был получен действием брома на 1,1,1-трихлорпропен в уксусной кислоте; подробнее о бромировании 1,1,1-трихлорпропена см. [21].

### Изомеризация 1,1,1-трихлор-2-бромпропена

а) Аллильная перегруппировка в присутствии  $\text{SbCl}_5$ . К 10 г 1,1,1-трихлор-2-бромпропена при охлаждении добавлено 0,2 мл  $\text{SbCl}_5$ . После 2-часового стояния при комнатной температуре реакционная смесь была промыта разбавленной соляной кислотой, водой и высушена над хлористым кальцием. После перегонки получено 7,5 г 1,1,3-трихлор-2-бромпропена-1 с т. кип.  $81-82^\circ$  (21 мм);  $n_D^{20}$  1,5522;  $d_4^{20}$  1,8954; найдено  $MR$  37,83; вычислено  $MR$  37,95 по всем свойствам идентичного трихлорбромпропену, полученному дегидробромированием  $\text{CCl}_2\text{BrCHBrCH}_2\text{Cl}$  (см. ниже).

С бензолом в присутствии хлористого алюминия 1,1,3-трихлор-2-бромпропен-1 с хорошим выходом дает 1,1-дихлор-2-бром-3-фенилпропен-1 с т. кип.  $97-98^\circ$  (2 мм);  $n_D^{20}$  1,5840;  $d_4^{20}$  1,5566, идентичный дихлорбромфенилпропену, полученному конденсацией 1,1,1-трихлор-2-бромпропена с бензолом (см. выше). С диэтиламином в растворе метилового спирта получен  $\text{CCl}_2=\text{CBrCH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  с т. кип.  $61-62^\circ$  (1,5 мм);  $n_D^{20}$  1,5085;  $d_4^{20}$  1,4068.

Хлоргидрат: т. пл.  $144-145^\circ$ . Совместная проба плавления с образцом хлоргидрата, полученным действием диэтиламина на 1,1,1-трихлор-2-бромпропен (см. выше), и по схеме:



(см. ниже) не показала депрессии температуры плавления.

б) Гомолитическая изомеризация. При стоянии после некоторого индукционного периода 1,1,1-трихлор-2-бромпропен изомеризуется полностью в 1,1,2-трихлор-3-бромпропен-1 с т. кип.  $78-79^\circ$  (19 мм);  $n_D^{20}$  1,5550;  $d_4^{20}$  1,8835; найдено  $MR$  38,23; вычислено  $MR$  37,95

Найдено %: С 15,80; 15,72; Н 0,85; 0,82  
 $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}_3\text{Br}$ . Вычислено %: С 16,06; Н 0,89

Такая же изомеризация происходит при освещении 1,1,1-трихлор-2-бромпропена ртутной лампой. Изомеризации препятствует добавка к трихлорбромпропену небольших количеств гидрохинона или диметиланилина. Так, с добавкой гидрохинона или диметиланилина образцы сохранялись без изменений больше месяца, тогда как без добавки этих веществ в течение 1—2 суток проходила полная изомеризация.

Строение 1,1,2-трихлор-3-бромпропена было подтверждено получением из него действием диэтиламина 1,1,2-трихлор-3-диэтиламинопропена-1 с т. кип.  $68^\circ$  (2,5 мм);  $n_D^{20}$  1,4885;  $d_4^{20}$  1,4910. Литературные данные [20] т. кип.  $72^\circ$  (3 мм);  $n_D^{20}$  1,4888;  $d_4^{20}$  1,4922. Смешанная проба хлоргидрата этого амина с хлоргидратом заведомого 1,1,2-трихлор-3-диэтиламинопропена-1 не дала депрессии температуры плавления.

1,1,2-Трихлор-3-бромпропен-1 был получен также действием бромистого натрия в ацетоне на 1,1,2,3-тетрахлорпропен-1 и имел следующие константы: т. кип.  $79-80^\circ$  (20 мм);  $n_D^{20}$  1,5550;  $d_4^{20}$  1,8820.

### 1,1,3-Трихлор-1,2-дибромпропан

К раствору 43 г 1,1,3-трихлорпропена-1 в 50 мл хлороформа был прибавлен постепенно раствор 48 г брома в 50 мл хлороформа. По окончании реакции хлороформ был отогнан, и остаток перегнан в вакууме. Получено 85 г (94% от теорет.) 1,1,3-трихлор-1,2-дибромпропана с т. кип.  $66-67^\circ$  (1 мм);  $n_D^{20}$  1,5678;  $d_4^{20}$  2,1874; найдено  $MR$  45,64; вычислено  $MR$  46,18

Найдено %: С 11,71; 11,60; Н 0,98; 0,96  
 $\text{C}_3\text{H}_3\text{Cl}_3\text{Br}_2$ . Вычислено %: С 11,80; Н 0,99

Раствор 15 г трихлордибромпропана в 30 мл азотной кислоты (уд.в. 1,52) нагревался сначала осторожно до прекращения бурной реакции, затем — до кипения 0,5 часа. После разбавления водой смесь была экстрагирована многократно хлороформом. Хлороформенные вытяжки промыты раствором соды для отделения кислых продуктов. После подкисления содового раствора выпавшая кислота была экстрагирована хлороформом и высушена над хлористым кальцием. При перегонке получено 7,2 г (76% от теорет.)  $\alpha$ -бром- $\beta$ -хлорпропионовой кислоты с т. кип. 125—126° (15 мм); т. пл. 43—44°. Литературные данные [22]: т. пл. 43°. При действии на нее спиртового раствора едкого кали была получена  $\alpha$ -бром-акриловая кислота с т. пл. 69°.

### 1,1,3-Трихлор-2-бромпропен-1

Дегидробромирование 1,1,3-трихлор-1,2-дибромпропана проводилось аналогично реакции дегидробромирования 1,1,1-трихлор-2,3-дибромпропана. При этом из 70 г 1,1,3-трихлор-1,2-дибромпропана было получено при перегонке продукта реакции на колонке 22 г 1,1,3-трихлор-2-бромпропена-1 с т. кип. 81—82° (21 мм);  $n_D^{20}$  1,5522;  $d_4^{20}$  1,8955; найдено  $MR$  37,83; вычислено  $MR$  37,95

Найдено %: С 15,82; 16,00; Н 0,88; 0,77  
 $C_3H_2Cl_3Br$ . Вычислено %: С 16,06; Н 0,89

Кроме того, получено также 13 г дихлордибромпропена с т. кип. 97—98° (21 мм);  $n_D^{20}$  1,5845;  $d_4^{20}$  2,1957; найдено  $MR$  41,00; вычислено для  $C_3H_2Cl_2Br_2$   $MR$  40,85

Найдено %: С 13,28; 13,40; Н 0,73; 0,75  
 $C_3H_2Cl_2Br_2$ . Вычислено %: С 13,40; Н 0,75

При действии как на полученный трихлорбромпропен, так и на дихлордибромпропен диэтиламина в растворе метилового спирта получен 1,1-дихлор-2-бром-3-диэтиламинопропен-1 с т. кип. 65—66° (1 мм);  $n_D^{20}$  1,5079;  $d_4^{20}$  1,4060; найдено  $MR$  55,33; вычислено  $MR$  55,50. Хлоргидрат — т. пл. 144—145° (из бензола + хлороформ).

### ВЫВОДЫ

1,1,1-Трихлор-2-бромпропен изомеризуется по гомолитическому типу под действием ультрафиолетового света с образованием 1,1,2-трихлор-3-бромпропена и по гетеролитическому типу под действием пятихлористой сурьмы с образованием 1,1,3-трихлор-2-бромпропена.

Институт элементоорганических соединений  
 Академии наук СССР

Поступило  
 7.III.1957

### ЛИТЕРАТУРА

1. H. Clazebrook, T. Pearson, J. Chem. Soc. 1936, 1777.
2. M. Kharasch, S. Kane, H. Brown, J. Amer. Chem. Soc. 63, 526 (1941).
3. M. Dewar, The Electronic Theory of Org. Chem., Oxford, 1950, стр. 263.
4. W. Urry, M. Kharasch, J. Amer. Chem. Soc. 66, 1438 (1944).
5. S. Winstein, F. Seubold, J. Amer. Chem. Soc. 69, 2916 (1947).
6. F. Seubold, J. Amer. Chem. Soc. 75, 2532 (1953).
7. D. DeTar, A. Hlynsky, J. Amer. Chem. Soc. 77, 4411 (1955).
8. D. Curtin, M. Hurwitz, J. Amer. Chem. Soc. 74, 5381 (1952).
9. W. Urry, N. Nicolaides, J. Amer. Chem. Soc. 74, 5163 (1952).
10. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлини и Л. И. Захаркин, Докл. АН СССР 81, 199 (1951); Quart. rev. 10, 330 (1956).
11. F. Whitmore, A. Popkin, H. Bernstein, J. Wilkins, J. Amer. Chem. Soc. 63, 124 (1941).



12. E. Reid, R. Fortenbaugh, J. Organ. Chem. **16**, 33 (1951).
  13. M. Kharasch, Ju Cheng Liu, W. Nudenberg, J. Organ. Chem. **19**, 1150 (1954).
  14. Р. Е. Мардалейшвили, Доклад на Ломоносовском чтении. Изд. МГУ 1953; Д. Н. Курсанов и В. В. Воеводский. Успехи химии **23**, 641 (1954).
  15. H. Brown, G. Russel, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 3995 (1952).
  16. N. Kornblum, E. Oliveis, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 226 (1949).
  17. N. Kornblum, H. De la Mare, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 3079 (1952).
  18. S. Winstein, R. Heck, S. Lapporte, R. Baird, Experientia, **12**, 138 (1956).
  19. Р. Х. Фрейдлина и Е. И. Васильева, Докл. АН СССР, **100**, 85 (1955) Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1958, 35.
  20. Р. Х. Фрейдлина, В. Н. Кости А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР Отд. хим. н. 1955, 233.
  21. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина и В. Н. Кост, Изв. АН СССР Отд. хим. н. 1958, 1205.
  22. L. Henry, Ber. **7**, 757.
-

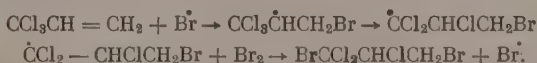
А. Н. НЕСМЕЯНОВ, Р. Х. ФРЕЙДЛИНА и В. Н. КОСТ

# БРОМИРОВАНИЕ 1,1,1-ТРИХЛОРПРОПЕНА

Двумя из авторов этой статьи и Фирстовым [1] описано бромирование 1,1,1-трихлорпропена. На основании обычных аналогий полученному трихлордибромпропану было приписано строение 1,1,1-трихлор-2,3-дибромпропана. Позднее [2], при изучении присоединения бромистого водорода и бромтрихлорметана к 1,1,1-трихлорпропену, в присутствии перекиси бензоила, была установлена перегруппировка в промежуточно образующемся свободном радикале:



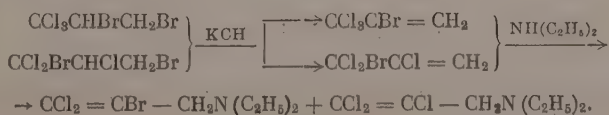
В связи с этим можно было предположить, что в зависимости от условий реакции бромирование 1,1,1-трихлорпропена может идти как без перегруппировки (электрофильное присоединение), так и с перегруппировкой (гомолитическое присоединение)



Уяснение этого представляет принципиальный интерес, так как реакция присоединения брома к непредельным соединениям часто используется для установления строения и идентификации непредельных соединений.

В связи с вышесказанным нами было предпринято изучение реакции бромирования 1,1,1-трихлорпропена и получены следующие результаты. В средах, способствующих гетеролитическому присоединению, например в уксусной кислоте или в эфире в присутствии HBr, реакция между 1,1,1-трихлорпропеном и бромом идет однозначно с образованием 1,1,1-трихлор-2,3-дибромпропана. При действии на последний азотной кислоты (уд. в. 1,52) было получено нейтральное, содержащее азот вещество, по анализу отвечающее нитрату состава  $\text{C}_3\text{H}_3\text{Cl}_3\text{BrNO}_3$ . С едким кали в этилцеллозольве 1,1,1-трихлор-2,3-дибромпропан образует 1,1,1-трихлор-2-бромпропен в качестве единственного продукта дегидробромирования.

При проведении бромирования в среде хлороформа при освещении лампой накаливания (150 W) образуется не разделяемая перегонкой смесь, по-видимому 1,1,1-трихлор-2,3-дибромпропана и 1,1,2-трихлор-1,3-дибромпропана. При гидролизе смеси азотной кислотой (уд. в. 1,52) была выделена с выходом 20%  $\alpha$ -хлор- $\beta$ -бромпропионовая кислота. О гидролизе полигалогалканов концентрированной азотной кислотой см. [3]. Действием на эту смесь едким кали в этилцеллозольве была получена смесь бромтрихлорпропенов, которую удалось разделить в виде диэтиламинопроизводных



Соотношение полученных диэтиламинопроизводных:



Еще больше 1,1,2-трихлор-1,3-дибромпропана образуется при проведении бромирования трихлорпропена бромом в растворе четыреххлористого углерода при нагревании в присутствии перекиси бензоила. Полученная таким образом смесь трихлордибромпропанов дает при гидролизе азотной кислотой ~30%  $\alpha$ -хлор- $\beta$ -бромпропионовой кислоты. Разгонка же диэтиламинопроизводных, полученных из трихлорбромпропанов, образующихся при дегидробромировании смеси трихлордибромпропанов, дала 70%  $\text{CCl}_2 = \text{CCl}-\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  и только 30%  $\text{CCl}_2 = \text{CBrCH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Бромирование 1,1,1-трихлорпропена в уксусной кислоте.** К раствору 21 г 1,1,1-трихлорпропена в 20 мл ледяной уксусной кислоты добавлен по частям раствор 24 г брома в 30 мл уксусной кислоты. По окончании реакции смесь разбавлена водой. Выделившийся дибромид отделен, промытый водой, раствором соды, снова водой и высушен над хлористым кальцием. При перегонке было получено 36 г (80% от теорет.) 1,1,1-трихлор-2,3-дибромпропана с т. кип.  $69^\circ$  (2 мм);  $n_D^{20}$  1,5630;  $d_4^{20}$  2,1751; найдено  $MR$  45,58; вычислено  $MR$  46,18.

Раствор 15 г 1,1,1-трихлор-2,3-дибромпропана в 35 мл азотной кислоты (уд. в. 1,52) нагревался до кипения в течение 20 мин. В результате реакции были получены лишь следы кислых продуктов и 12 г нейтрального вещества с т. кип.  $79-80^\circ$  (2 мм);  $n_D^{20}$  1,5240;  $d_4^{20}$  1,9115.

Найдено %: С 12,63; 12,57; Н 1,11; 0,89; N 4,33; 4,44  
Вычислено %: С 12,54; Н 1,05; N 4,09

Дегидробромированием 1,1,1-трихлор-2,3-дибромпропана в качестве единственного продукта был получен 1,1,1-трихлор-2-бромпропен. Свойства и доказательства строения этого соединения см. [4].

**Бромирование 1,1,1-трихлорпропена в хлороформе.** К раствору 36 г 1,1,1-трихлорпропена в 25 мл хлороформа при перемешивании и освещении лампой накаливания (150 W) прибавлен по частям раствор 40 г брома в 30 мл хлороформа. После отгонки растворителя остаток перегонялся в вакууме. Получена постоянно кипящая смесь дибромидов строения  $\text{CCl}_3\text{CHBr}-\text{CH}_2\text{Br}$  и  $\text{CCl}_2\text{BrCHCl}-\text{CH}_2\text{Br}$  с т. кип.  $61-62^\circ$  (1 мм);  $n_D^{20}$  1,5637;  $d_4^{20}$  2,1756 с выходом 65 г (85% от теорет.).

Раствор 15 г этой смеси в 35 мл азотной кислоты (уд. в. 1,52) нагревали осторожно в течение 20 мин. до кипения. После разбавления водой продукты реакции экстрагировали хлороформом. Хлороформенный экстракт обрабатывали раствором соды. Из содовых вытяжек при подкислении и экстракции было выделено перегонкой 2 г (21% от теорет.)  $\alpha$ -хлор- $\beta$ -бромпропионовой кислоты с т. кип.  $134-136^\circ$  (21 мм). При действии на последнюю спиртовым едким кали была получена с хорошим выходом  $\alpha$ -хлоракриловая кислота с т. пл.  $64-65^\circ$ . Литературные данные [5] т. пл.  $65^\circ$ . Нейтральные продукты в количестве 6,5 г имеют т. кип.  $79-80^\circ$  (2 мм);  $n_D^{20}$  1,5260.

Дегидробромированием 48 г дибромтрихлорпропанов 10 г едкого кали в 75 мл этилцеллозольва была получена смесь трихлорбромпропанов. При перегонке ее получены фракции\*:

Фр. I, т. кип.  $48-49^\circ$  (9 мм);  $n_D^{20}$  1,5340;  $d_4^{20}$  1,8517; 19 г

Фр. II, т. кип.  $49-60^\circ$  (9 мм); 6 г

Остаток 7 г

\* При перегонке как в перегонную колбу, так и в приемники был добавлен гидрохинон для стабилизации трихлорбромпропанов.



Фракция I является, по-видимому, смесью  $\text{CCl}_3\text{CBr} = \text{CH}_2$  и  $\text{CCl}_2\text{BrCCl} = \text{CH}_2$ , так как при действии на нее диэтиламина в растворе метилового спирта были получены в чистом виде 3,8 г  $\text{CCl}_2 = \text{CCl} - \text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , т. кип. 61—62° (2 мм);  $n_D^{20}$  1,4890;  $d_4^{20}$  1,1980. Хлоргидрат имеет т. пл. 138—169°. Литературные данные [6]: т. кип. 72° (3 мм);  $n_D^{20}$  1,4888;  $n_D^{20}$  1,1922; хлоргидрат — т. пл. 168—169°, а также 10 г  $\text{CCl}_2 = \text{CBrCH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , т. кип. 68—69° (2 мм);  $n_D^{20}$  1,5080;  $d_4^{20}$  1,4060; хлоргидрат — т. пл. 144°. Литературные данные [4]: т. кип. 59° (1 мм);  $n_D^{20}$  1,5079;  $d_4^{20}$  1,4060; хлоргидрат — т. пл. 144—145°.

Из фракции II выделено 2 г  $\text{CCl}_2 = \text{CCl} - \text{CH}_2\text{Br}$  с т. кип. 78—79° (2 мм);  $n_D^{20}$  1,5550;  $d_4^{20}$  1,8834. Литературные данные [4]: т. кип. 78—79° (2 мм);  $n_D^{20}$  1,5550;  $d_4^{20}$  1,8835.

**Бромирование 1,1,1-трихлорпропена в четыреххлористом углероде в присутствии перекиси бензоила.** К кипящему раствору 45 г 1,1,1-трихлорпропена в 50 мл четыреххлористого углерода был прибавлен по каплям раствор 48 г брома и 0,5 г перекиси бензоила в 50 мл четыреххлористого углерода. После отгонки растворителя остаток был перегнан в вакууме. Почти весь продукт реакции перегнался при 75° (3 мм);  $n_D^{20}$  1,5640;  $n_D^{20}$  2,4710.

При действии на 15 г полученного продукта 35 мл концентрированной азотной кислоты (уд. в. 1,52) получено после обычной обработки 3,5 г  $\alpha$ -хлор- $\beta$ -бромпропионовой кислоты и 3,8 г нейтрального вещества с т. кип. 59—80° (2 мм)  $n_D^{20}$  1,5245.

При дегидробромировании 45 г трихлордибромпропанов по методике, описанной выше, было получено 16 г трихлорбромпропанов с т. кип. 49—50° (10 мм);  $n_D^{20}$  1,5380 и 3,5 г 1,1,2-трихлор-3-бромпропена с т. кип. 78—79° (19 мм);  $n_D^{20}$  1,5550;  $d_4^{20}$  1,8834. Смесью трихлорбромпропанов с т. кип. 78—50° (10 мм) разделена в виде их диэтиламинопроизводных. При этом было получено 7 г  $\text{CCl}_2 = \text{CCl} - \text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  с т. кип. 61—62° (2 мм);  $n_D^{20}$  1,4891;  $n_D^{20}$  1,1985; хлоргидрат т. пл. 168—169° и 3 г  $\text{CCl}_2 = \text{CBrCH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  с т. кип. 68—69° (2 мм),  $n_D^{20}$  1,5080;  $d_4^{20}$  1,4057; хлоргидрат т. пл. 144°.

### ВЫВОДЫ

1. Изучена реакция бромирования 1,1,1-трихлорпропена в различных условиях.
2. В сильно полярных средах реакция течет однозначно с образованием нормального продукта присоединения 1,1,1-трихлор-2,3-дибромпропана.
3. При проведении реакции в неполярных средах при освещении или в присутствии перекиси бензоила наряду с 1,1,1-трихлор-2,3-дибромпропаном образуется 1,1,2-трихлор-1,3-дибромпропан, образование которого объясняется гомолитической изомеризацией промежуточно образующегося свободного радикала  $\text{CCl}_3\dot{\text{C}}\text{H} - \text{CH}_2\text{Br} \rightarrow \dot{\text{C}}\text{Cl}_2\text{CHCl} - \text{CH}_2\text{Br}$ .

Институт элементоорганических соединений  
Академии наук СССР

Поступило  
7.III.1957

### ЛИТЕРАТУРА

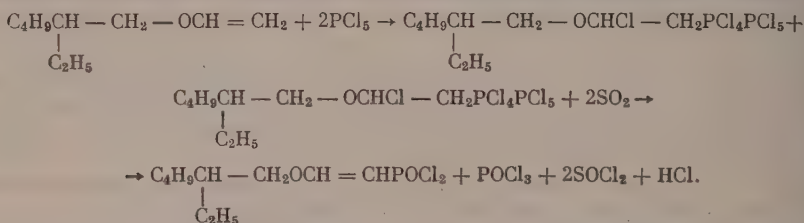
1. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина и В. И. Фирстов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1951, 505.
2. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина и Л. И. Захаркин, Докл. АН СССР 81, 199 (1951).
3. Р. Х. Фрейдлина и Е. И. Васильева, Докл. АН СССР 100, 85 (1955); Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1958, 35.
4. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина и В. Н. Кост, Докл. АН СССР, 113, 828 (1957); Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1958, 1999.
5. L. Nenp, Ber., 7, 757
6. Р. Х. Фрейдлина, В. Н. Кости и А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1955, 233.

К. Н. АНИСИМОВ и Б. В. РАЙСБАУМ

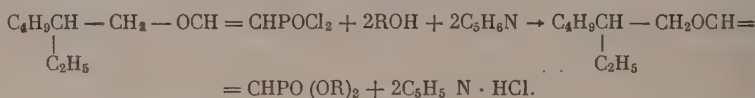
# ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ПРОИЗВОДНЫХ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ФОСФИНОВЫХ КИСЛОТ

## СООБЩЕНИЕ 21. ЭФИРЫ И АМИДЫ β-ИЗООКТИЛОКСИВИНИЛФОСФИНОВОЙ КИСЛОТЫ

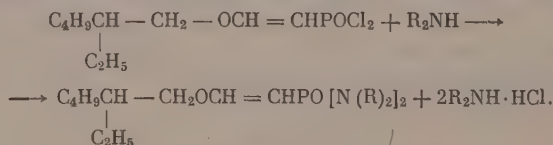
Данная работа представляет собой звено в цепи исследования фосфиновых кислот и их производных, получаемых на основе реакции присоединения пятихлористого фосфора к непредельным соединениям. Хлорангидрид β-изооктилоксивинилфосфиновой кислоты был получен по описанному ранее методу [1] действием  $\text{PCl}_5$  на винилизооктиловый эфир



Для получения полных эфиров β-изооктилоксивинилфосфиновой кислоты взаимодействием хлорангидрида со спиртами в среде бензола был использован метод Милобендзского и Сахновского [2]



Полученные эфиры β-изооктилоксивинилфосфиновой кислоты представляют собой густые, бесцветные или слабо окрашенные жидкости, хорошо растворяющиеся в органических растворителях. Начиная с изоамилового эфира, продукты были перегнаны в глубоком вакууме, так как при обычной вакуумной разгонке они разлагались. Кроме того, нами были синтезированы тетраметилдиамид, тетраэтилдиамид и дипиридиид β-изооктилоксивинилфосфиновой кислоты по методу Михаэлиса [3]:



Полученные соединения и их физические свойства приведены в таблице (см. стр. 1209).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Винилизооктиловый эфир был получен по методу Фаворского и Шостаковского [4].

Хлорангидрид β-изооктилоксивинилфосфиновой кислоты. Реакция проводилась в колбе Эрленмейера, снабженной капельной воронкой и хлоркальцевой трубкой. К суспензии 166,5 г (0,8 мол) в 150 мл сухого бензола

Наименование вещества	Формула вещества	Выход в % от теорет.	Т. кип. в °C (в мм рт. ст.)	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	MR		Найдено в %			Вычислено в %		
						вычис- лено	наде- жно	С	Н	Р	С	Н	Р
Хлорацетил-β-изооктилосксивинилфосфиновой кислоты	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}-\text{CH}_2\text{OSN}=\text{CHPR}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	85,5	151—152 (3)	1,4863	1,087	67,61	68,98	44,05 44,10	7,06 7,10	11,22 11,31	43,96	6,95	11,31
Диэтиловый эфир β-изооктилосксивинилфосфиновой кислоты	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}-\text{CH}_2\text{OSN}=\text{CHPR}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	85,4	143—144 (0)	1,4553	1,0084	78,90	78,62	57,51 57,51	10,24 10,17	10,55 10,53	57,53	9,93	10,62
Дипропиловый эфир β-изооктилосксивинилфосфиновой кислоты	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}-\text{CH}_2\text{OSN}=\text{CHPR}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$	77	168—170 (2)	1,4530	0,9782	88,13	88,42	59,88 59,80 59,54	10,23 10,24 10,12	9,64 9,34 9,80	60,00	10,31	9,68
Дибутиловый эфир β-изооктилосксивинилфосфиновой кислоты	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}-\text{CH}_2\text{OSN}=\text{CHPR}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$	69	182—183 (2,5)	1,4540	0,9631	97,27	97,84	62,00 62,17	10,79 10,80	9,01 9,00	62,06	10,63	8,90
Диизобутиловый эфир β-изооктилосксивинилфосфиновой кислоты	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}-\text{CH}_2\text{OSN}=\text{CHPR}(\text{OC}_4\text{H}_9-i)_2$	69	174—175 (0,5)	1,4514	0,9621	97,27	97,46			8,99 9,09			8,90
Диизоамиловый эфир β-изооктилосксивинилфосфиновой кислоты	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}-\text{CH}_2\text{OSN}=\text{CHPR}(\text{OC}_5\text{H}_{11})_2$	79	В глубо- ком ваку- уме 159 (10·10-4)	1,4540	0,9547	106,60	106,65			8,18 8,22			8,24
Дигексилловый эфир β-изооктилосксивинилфосфиновой кислоты	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}-\text{CH}_2\text{OSN}=\text{CHPR}(\text{OC}_6\text{H}_{13})_2$	63	В глубо- ком ваку- уме 210 (10·10-4)	1,4556	0,9425	115,84	116,43	65,40 65,36	11,29 11,09	7,47 7,47	65,34	11,13	7,67





остепенно, при встряхивании, приливалось из капельной воронки 61 г (4 мол) винилизооктилового эфира, разбавленного вдвое сухим бензолом. При этом образовывался белый кристаллический осадок, над которым находился маслянистый слой. Реакционная смесь оставлялась на ночь. На другой день через нее пропусклся ток  $\text{SO}_2$  до полного исчезновения осадка и маслянистого слоя. При отгонке растворителя,  $\text{POCl}_3$   $\text{SOCl}_2$  осадок подвергался вакуумной разгонке. Выход 78 г (85,5% от теорет.); константы и элементарный анализ приведены в таблице.

**Диэтиловый эфир  $\beta$ -изооктилоксивинилфосфиновой кислоты.** В трехорную колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, помещено 100—150 мл сухого бензола, 10 г (0,2 мол небольшим избытком) абсолютного этилового спирта и 16,8 г (0,2 мол небольшим избытком) сухого пиридина. Холодильник и капельная воронка были закрыты хлоркальциевыми трубками. При сильном охлаждении и перемешивании по каплям прибавлялось 27,3 г (0,1 мол) хлорангидрида  $\beta$ -изооктилоксивинилфосфиновой кислоты, разбавленного равным количеством бензола. После прибавления всего хлорангидрида реакционная смесь прогревалась два часа на водяной бане. Затем осадок хлоридрата пиридина отфильтровывался, фильтрат трижды обрабатывался 3%-ным раствором соды, промывался водой и сушился над прокаленным сульфатом магния. После отгонки растворителя остаток переносился в вакууме. Выход 25 г (85,4% от теорет.), константы и анализ даны в таблице. Аналогичным образом были получены дипропиловый, дибутиловый, диизобутиловый, диизоамиловый, дигексиловый, диизооктиловый, диметоксиэтиловый, диэтоксизтиловый эфиры  $\beta$ -изооктилоксивинилфосфиновой кислоты.

**Тетраметилдиамид  $\beta$ -изооктилоксивинилфосфиновой кислоты.** В трехорную колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, помещено 100 мл сухого изеооктана и 19 г (0,4 мол с небольшим избытком) сухого диметиламина. К охлажденной снегом смеси по каплям прилито 27,3 г (0,1 мол) хлорангидрида  $\beta$ -изооктилоксивинилфосфиновой кислоты, разбавленного равным количеством изеооктана. После прибавления всего количества хлорангидрида смесь оставлена на ночь. На следующий день, после двухчасового прогрева на водяной бане, осадок хлоридрата диметиламина отфильтрован и трижды промыт изеооктаном. Затем фильтрат обработан 1%-ным раствором соды, промыт водой и высушен над прокаленным поташом. После отгонки растворителя остаток был разогнан в вакууме. Выход 23 г (79% от теорет.); константы и анализ даны в таблице.

Аналогичным путем были получены тетраэтилдиамид и дипиперидид  $\beta$ -изооктилоксивинилфосфиновой кислоты.

## ВЫВОДЫ

Получены и охарактеризованы: хлорангидрид  $\beta$ -изооктилоксивинилфосфиновой кислоты, диэтиловый, дипропиловый, дибутиловый, диизобутиловый, диизоамиловый, дигексиловый, диизооктиловый, диметоксиэтиловый, диэтоксизтиловый эфиры  $\beta$ -изооктилоксивинилфосфиновой кислоты и тетраметилдиамид, тетраэтилдиамид и пиперидид  $\beta$ -изооктилоксивинилфосфиновой кислоты.

Институт элементоорганических соединений  
Академии наук СССР

Поступило  
6.III.1957

## ЛИТЕРАТУРА

1. К. Н. Анисимов и А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1954, 610.
2. T. Milobenzki, A. Sachnowski, Chem. Polsk. 15, 34 (1917).
3. A. Michaelis, Libigs Ann. Chem. 1, 193, 293, 294 (1896).
4. М. Ф. Шостаковский, Простые виниловые эфиры, Изв. АН СССР, М., 1952, стр. 26.

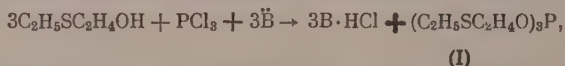
Т. Я. МЕДВЕДЬ и М. И. КАБАЧНИК

## β-ЭТИЛМЕРКАПТОЭТИЛФОСФИТЫ И НЕКОТОРЫЕ ИХ СВОЙСТВА

В связи с исследованиями таутомерии фосфорорганических соединений представляло интерес синтезировать и изучить свойства эфиров кислот фосфора, содержащих в алкильной группе гетероатом в β-положении. В качестве первого объекта такого типа был выбран ди-β-этилмеркаптоэтилфосфит (II). Получить это вещество в условиях обычного синтеза диалкилфосфитов [1]

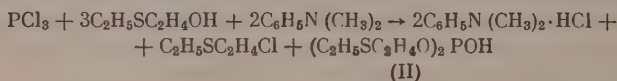


не удалось; единственным выделенным продуктом реакции был β-хлордиэтилсульфид. Далее мы предполагали получить ди-β-этилмеркаптоэтилфосфит отщеплением одной алкоксильной группы три-β-этилмеркаптоэтилфосфита (I). Последний был синтезирован действием треххлористого фосфора на β-оксидиэтилсульфид в присутствии третичного основания [2]:

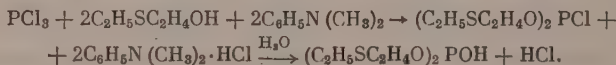


где  $\ddot{\text{B}}$  — диметиланилин, триэтиламин или пиридин. Однако расщепление полного эфира (I) вычисленным количеством кислоты привело лишь к трудно разделяемой смеси веществ.

Синтез ди-β-этилмеркаптоэтилфосфита мы осуществили при видоизменении [3] приведенной выше реакции, соответственно уравнению:

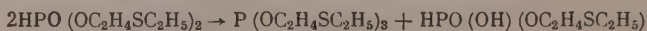


При этом к раствору треххлористого фосфора в бензоле прибавлялась при охлаждении смесь 2 мол диметиланилина и 2 мол β-оксидиэтилсульфида, а затем уже остальной β-оксидиэтилсульфид. Аналогичные результаты были получены и при другом варианте синтеза [4] по схеме:



В этом случае к раствору треххлористого фосфора в бензоле прибавлялась смесь оксидиэтилсульфида и диметиланилина. После окончания реакции к смеси медленно прибавлялась вода.

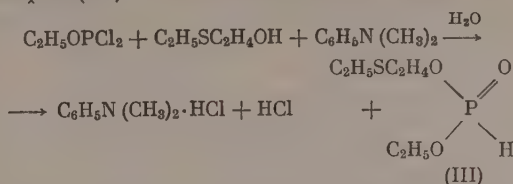
Весьма существенным условием получения ди-β-этилмеркаптоэтилфосфита является освобождение сырого продукта реакции от кислых примесей. Если это условие не выполнено, то полученный диалкилфосфит не удастся перегнать даже в высоком вакууме: происходит либо полное разложение вещества, либо перераспределение:



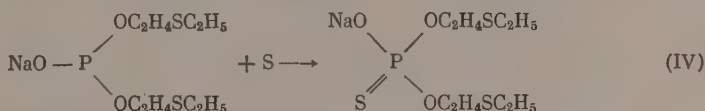
(соответствующий триалкилфосфит был выделен).



Аналогично ди-β-этилмеркаптоэтилфосфиту получается этил-β-этилмеркаптоэтилфосфит (III):

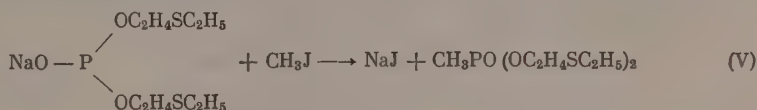


Были исследованы некоторые свойства полученных β-этилмеркаптоэтилфосфитов. Так, подобно обычным диалкилфосфитам [5], эти вещества образуют натриевые производные. Натриевая соль ди-β-этилмеркаптоэтилфосфита легко присоединяет серу [6]



с образованием хорошо кристаллизующегося ди-β-этилмеркаптоэтилтиофосфата натрия.

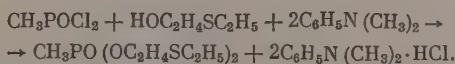
Ди-β-этилмеркаптоэтилфосфит натрия также легко вступает в реакцию Михаэлиса и Бэкера [7]:



с образованием ди-β-этилмеркаптоэтилового эфира метилфосфиновой кислоты (V). Последнее вещество было синтезировано и по реакции Арбузова из три-β-этилмеркаптоэтилфосфита и йодистого метила:



Кроме того, оно было получено также действием β-оксидиэтилсульфида на хлорангидрид метилфосфиновой кислоты в присутствии диметиланилина:



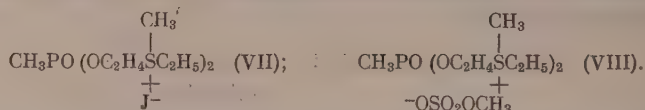
Константы ди-β-этилмеркаптоэтилового эфира метилфосфиновой кислоты (V), полученного тремя различными методами, приведены в таблице.

Аналогично можно получить, исходя из хлорангидрида метилтиофосфиновой кислоты, ди-β-этилмеркаптоэтиловый эфир метилтиофосфиновой кислоты (VI). Ди-β-этилмеркаптоэтиловый эфир метилфосфиновой кислоты легко присоединяет две молекулы йодистого метила или диметилсульфата, образуя йодметилат (VII) или метилсульфометилат (VIII), легко

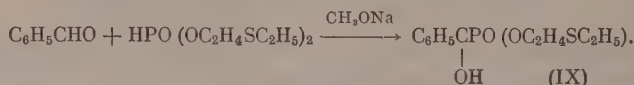
Таблица

Метод синтеза	Т. кип. в °С (р в мм рт.ст.)	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	Выход в %
Реакция Михаэлиса и Бэкера	108—109 (3·10 <sup>-4</sup> )	1,5020	1,1404	65
Синтез через хлорангидрид	111 (1·10 <sup>-3</sup> )	1,5030	1,1412	59
Арбузовская перегруппировка	108 (4·10 <sup>-4</sup> )	1,5027	1,1448	57

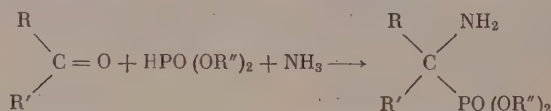
растворимые в воде и не растворимые в органических растворителях



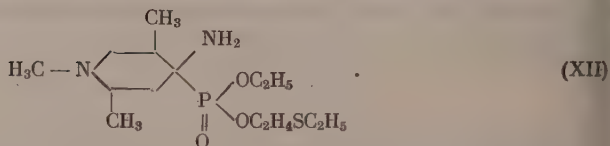
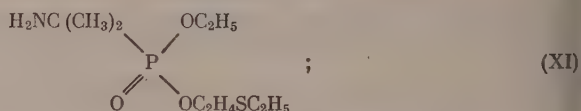
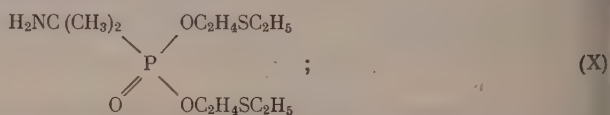
Подобно более простым диалкилфосфитам, ди- $\beta$ -этилмеркаптоэтилфосфит вступает в реакцию с альдегидами [8], например с бензальдегидом:



Фосфиты (II) и (III) легко вступают в найденную нами ранее [9] реакцию диалкилфосфитов с кетонами и аммиаком:



Исходя из ацетона и 1,2,5-триметилпиперидона, были получены ди- $\beta$ -этилмеркаптоэтиловый эфир  $\alpha$ -аминоизопропилфосфиновой кислоты (X), этил- $\beta$ -этилмеркаптоэтиловый эфир  $\alpha$ -аминоизопропилфосфиновой кислоты (XI) и этил- $\beta$ -этилмеркаптоэтиловый эфир 1,2,5-триметил-4-аминопиперидил-4-фосфиновой кислоты (XII)



Эти вещества легко образуют пикраты (XIII) и (XIV).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Три- $\beta$ -этилмеркаптоэтилфосфит (I).** К смеси 20,7 г (0,15 мол) треххлористого фосфора, 400 мл эфира и 54,5 г (0,45 мол) диметиланилина при  $-5-0^\circ$ , прибавлено 47,7 г (0,45 мол)  $\beta$ -оксидиэтилсульфида. Реакционная смесь перемешивалась час при  $0^\circ$  и полчаса при комнатной температуре. Затем осадок хлоргидрата диметиланилина отфильтрован, эфирный раствор высушен над сернокислым натрием. После удаления эфира остаток разгонялся в вакууме. Выделена фракция с т. кип.  $87-90^\circ$  ( $7 \cdot 10^{-4}$  мм); 33 г (64%) — бесцветная сиропообразная жидкость;  $n_D^{20}$  1,5213;  $d_4^{20}$  1,4184; найдено  $MR$  94,42; вычислено  $MR$  94,68. При 2 мм температура кипения вещества  $181-183^\circ$ , однако при этом имеет место частичное разложение.

Найдено %: С 41,1; 41,4; Н 7,8; 7,7; Р 8,7; 8,8; S 27,3; 27,6  
 $\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{PS}_3\text{O}_3$ . Вычислено %: С 41,6; Н 7,9; Р 8,9; S 27,8

**Ди-β-этилмеркаптоэтилфосфит (II).** А. К раствору 6,9 г (0,05 *мол*) треххлористого фосфора в 40 *мл* бензола добавлялось в течение одного часа при перемешивании, при 7—8°, смесь 12,1 г (0,1 *мол*) диметиланилина и 10,6 г (0,1 *мол*) оксидиэтилсульфида. Затем смесь перемешивалась еще полчаса, после чего было прибавлено при той же температуре 5,3 г (0,05 *мол*) β-оксидиэтилсульфида, и смесь снова полчаса перемешивалась. Затем осадок хлоргидрата диметиланилина был отфильтрован, а фильтрат промывался водой, 5 *N* раствором аммиака и еще двумя порциями воды. Бензольный раствор сушился сульфатом натрия, затем бензол отгонялся, а остаток фракционировался в вакууме. Получено 6,3 г (49%) вещества с т. кип. 110—112° ( $7 \cdot 10^{-4}$  мм);  $n_D^{20}$  1,5048;  $d_4^{20}$  1,1551; найдено *MR* 66,33; вычислено *MR* 66,19

Найдено %: С 37,5; 37,6; Н 7,5; 7,4; Р 11,9; 11,6; S 24,9; 24,9  
 $C_8H_{19}PS_2O_3$ . Вычислено %: С 37,2; Н 7,4; Р 12,0; S 24,8

**Б.** К 6,9 г (0,05 *мол*) треххлористого фосфора в 30 *мл* бензола при перемешивании при 8—10° прибавлялась смесь 10,6 г (0,1 *мол*) β-оксидиэтилсульфида и 12,1 г (0,1 *мол*) диметиланилина в 30 *мл* бензола. Через 20 мин. после прибавления всей смеси при той же температуре в колбу по каплям прибавлялись 15 *мл* воды. Водный слой был отделен, бензольный раствор промывался 5%-ным водным поташом и водой и сушился над сернокислым натрием. После удаления бензола остаток перегонялся в вакууме. Получено 6,7 г (52%) бесцветной жидкости с т. кип. 112,5—113° ( $4 \cdot 10^{-4}$  мм);  $n_D^{20}$  1,5057;  $d_4^{20}$  1,1573.

**Этил-β-этилмеркаптоэтилфосфит (III).** К 14,8 г (0,1 *мол*) этилди-хлорфосфита в 65 *мл* бензола прибавлялась при 7—8° смесь 10,6 г (0,1 *мол*) β-оксидиэтилсульфида и 12,2 г (0,1 *мол*) диметиланилина в 65 *мл* бензола. После 20 мин. перемешивания было прибавлено постепенно 25 *мл* воды. Водный слой был отделен, а бензольный промыт 5%-ным водным поташом и водой, а затем сушился над сульфатом натрия. После разгонки получено 6,8 г (34%) подвижной жидкости с т. кип. 104—105° (2 мм);  $n_D^{20}$  1,4688;  $d_4^{20}$  1,1284; найдено *MR* 48,91; вычислено *MR* 48,77

Найдено %: С 36,3; 36,3; Н 7,6; 7,7; Р 15,5; 15,2; S 15,8; 15,8  
 $C_6H_{15}PSO_3$ . Вычислено %: С 36,4; Н 7,6; Р 15,6; S 16,2

**О,О-ди-β-этилмеркаптоэтилтиофосфат натрия (IV).** К 0,46 г (0,02 *мол*) натрия в 20 *мл* бензола было прибавлено в течение 30 мин. 5,2 г (0,02 *мол*) ди-β-этилмеркаптоэтилфосфита. После нагревания в течение 1,5 час. при 40—45° натрий полностью растворился. К охлажденному раствору прибавлено 0,65 г (0,02 *мол*) серы, которая быстро растворилась с разогреванием. Затем смесь нагревалась час при 50°; бензол удалялся, а остаток закристаллизовывался при охлаждении льдом. После трехкратной перекристаллизации из смеси этилового эфира и петролейного эфира получено 3 г (48,5%) бесцветных игольчатых кристаллов с т. пл. 109—110°

Найдено %: С 30,4; 30,4; Н 5,8; 5,7  
 $C_8H_{18}PS_3O_3Na$ . Вычислено %: С 30,8; Н 5,8

**Ди-β-этилмеркаптоэтиловый эфир метилфосфиновой кислоты (V).** А. Из 0,7 г (0,03 *мол*) натрия в 25 *мл* эфира и 7,75 г (0,03 *мол*) ди-β-этилмеркаптоэтилфосфита приготовлено Na-производное при нагревании в течение 3 час. Затем прибавлено 4,3 г (0,03 *мол*) йодистого метила с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала 30—32°. Смесь кинятилась в течение 3 час. Затем эфир отогнан, а остаток экстрагировался бензолом. Бензольный раствор промывался водой. После сушки над сернокислым натрием бензол удалялся, а остаток перегонялся в ва-

кууме. Получено 5,4 г (65%) бесцветной жидкости с т. кип. 108—109° ( $3 \cdot 10^{-4}$  мм);  $n_D^{20}$  1,5020;  $d_4^{20}$  1,1404; найдено  $MR$  70,52; вычислено  $MR$  70,73

Найдено %: С 39,5; 39,8; Н 8,0; 7,8; Р 10,9; 10, 9; S 23,6; 23,6  
 $C_9H_{21}PS_2O_8$ . Вычислено %: С 39,6; Н 7,8; Р 11,4; S 23,5

**Б.** Смесь 6,9 г (0,02 мол) три-β-этилмеркаптоэтилфосфита и 2,8 г (0,02 мол) йодистого метила медленно нагревалась на водяной бане. При 30° реакционная смесь помутнела. При 56° температура реакционной смеси быстро поднялась до 70°. Затем смесь нагревалась при 80° в течение часа; при этом она разделялась на два слоя. Прозрачный верхний слой был отделен от бурого смолообразного слоя (1,3 г; не исследовался.) От верхнего слоя была отогнана фракция с т. кип. 43—44° (2 мм), а остаток в колбе был растворен в 15 мл бензола, промыт 5 N водным аммиаком и водой. После сушки над сернокислым натрием и удаления бензола вещество перегонялось в вакууме. Получено 3,1 г (57%) бесцветной жидкости с т. кип. 108° ( $4 \cdot 10^{-4}$  мм),  $n_D^{20}$  1,5027;  $d_4^{20}$  1,1448; найдено  $MR$  70,29; вычислено  $MR$  70,73

Найдено %: С 38,9; 38,7; Н 7,7; 7,8; Р 11,2; 11,1; S 24,4; 24,2  
 $C_9H_{21}PS_2O_8$ . Вычислено %: С 39,6; Н 7,8; Р 11,4; S 23,6

**В.** К смеси 6,7 г (0,05 мол) хлорангидрида метилфосфиновой кислоты, 12,1 г (0,01 мол) диметиланилина в 75 мл эфира было прибавлено при 0° 10,6 г (0,1 мол) β-оксидиэтилсульфида, после чего смесь в течение 5 час. перемешивалась при комнатной температуре. На следующий день осадок был отфильтрован, фильтрат промыт 1%-ной соляной кислотой и водой. После сушки над сернокислым натрием и отгонки эфира остаток перегонялся в вакууме. Получено 8 г (59%) бесцветной жидкости с т. кип. 111° ( $1 \cdot 10^{-3}$  мм);  $n_D^{20}$  1,5030;  $d_4^{20}$  1,1412; найдено  $MR$  70,57; вычислено  $MR$  70,73

Найдено %: С 39,5; 39,7; Н 7,7; 7,7; Р 11,1; 11,0; S 23,1 22,9  
 $C_9H_{21}PS_2O_8$ . Вычислено %: С 39,6; Н 7,8; Р 11,4; S 23,5

**Ди-β-этилмеркаптоэтиловый эфир метилтиофосфиновой кислоты (VI).** В смесь 7,45 г (0,05 мол) хлорангидрида метилтиофосфиновой кислоты, 10,1 г (0,1 мол) триэтиламина в 50 мл бензола было прибавлено при перемешивании 10,6 г (0,1 мол) β-оксидиэтилсульфида. Затем смесь кипятилась 5 час. На следующий день к реакционной смеси было прибавлено при перемешивании 10 мл воды. Бензольный слой отделен и промыт 5 N аммиаком и водой. После сушки над сульфатом натрия бензол был отогнан, а остаток перегонялся в вакууме. Получено 3 г (21%) слегка желтоватой жидкости с т. кип. 123—124° ( $1 \cdot 10^{-3}$  мм);  $n_D^{20}$  1,5362;  $d_4^{20}$  1,1497; найдено  $MR$  78,25; вычислено  $MR$  78,11.

Найдено %: Р 10,4; 10,2; S 33,3; 33,4  
 $C_9H_{21}PS_2O_8$ . Вычислено %: Р 10,7; S 33,3

**Йодметилат-ди-β-этилмеркаптоэтилового эфира метилфосфиновой кислоты (VII).** Получен при стоянии при комнатной температуре смеси 1,42 г (0,01 мол) йодистого метила и 1,36 г (0,005 мол) ди-β-этилмеркаптоэтилового эфира метилфосфиновой кислоты. Вещество, сиропообразная жидкость, хорошо растворимо в горячем спирте и воде, не растворимо в бензоле, хлороформе и других органических растворителях; получено 2,7 г (96%)

Найдено %: С 23,5; 23,4; Н 5,0; 5,1  
 $C_{11}H_{27}PS_2O_3J_2$ . Вычислено %: С 23,7; Н 4,9

**Метилсульфометилат ди-β-этилмеркаптоэтилового эфира метилфосфиновой кислоты (VIII).** Смесь 1,36 г (0,005 мол.) ди-β-этилмеркаптоэтилового эфира метилфосфиновой кислоты, 1,26 г (0,01 мол) диметилсульфата и 5 мл бензола нагревалась 3 часа на кипящей водяной бане. Образова-



лось два слоя. Затем бензольный слой отделялся, а нижний промывался сухим эфиром. Для полного удаления эфира вещество нагревалось в вакууме при 40—45°. Получено 2,4 г (92%) сиропообразной жидкости, легко растворимой в воде и не растворимой в органических растворителях

Найдено %: С 29,2; 29,4; Н 6,3; 6,3  
 $C_{13}H_{35}PSO_{11}$ . Вычислено %: С 29,8; Н 6,3

Ди-β-этилмеркаптоэтиловый эфир оксibenзилфосфиновой кислоты (IX). К смеси 0,42 г (0,004 мол) бензальдегида и 1,04 г (0,004 мол) ди-β-этилмеркаптоэтилфосфита было прибавлено при перемешивании 2 капли метилата натрия. Температура смеси поднялась до 50°. Смесь нагревалась в течение 5 мин. при 80°, затем промывалась раствором бисульфита натрия, насыщенным раствором поваренной соли, после чего растворялась в эфире и сушилась над серноокислым натрием. После удаления эфира получено 0,7 г (50%) бесцветного сиропа.

Найдено %: С 49,3; 49,2; Н 6,9; 6,9; Р 8,6; 8,6  
 $C_{15}H_{24}PS_2O_4$ . Вычислено %: С 49,6; Н 6,7; Р 8,5

Ди-β-этилмеркаптоэтиловый эфир α-аминоизопропилфосфиновой кислоты (X) и (XIII). В смесь 15,5 г (0,06 мол) ди-β-этилмеркаптоэтилфосфита и 5,2 г (0,09 мол) ацетона пропусклся сухой аммиак (разогревание до 52°). Затем реакционная смесь нагревалась 15 мин. при 50—60° и час при 100°. После охлаждения смесь экстрагировалась эфиром, эфирный раствор промывался водой, а после сушки над серноокислым натрием эфир отгонялся. Остаток нагревался на кипящей водяной бане в вакууме при 2 мм 30 мин., при этом была отогнана легкокипящая жидкость. Остаток 8,8 г (46,5%) — прозрачная слегка желтая жидкость со слабым характерным запахом;  $n_D^{20}$  1,5056;  $d_4^{20}$  1,1167; найдено  $MR$  83,86; вычислено  $MR$  83,28.

Найдено %: С 42,4; 42,3; Н 8,4; 8,2; Р 9,4; 9,6; S 20,8; 20,8  
 $C_{11}H_{26}NPS_2O_3$ . Вычислено %: С 41,9; Н 8,4; Р 9,8; S 20,3

Вещество разлагается при попытке перегонки в высоком вакууме; с избытком эфирного раствора пикриновой кислоты образует пикрат с т. пл. 99—100°

Найдено %: С 37,2; 37,3; Н 5,4; 5,5; N 10,2; 10,1; Р 5,6; 5,4;  
 $C_{11}H_{26}NPS_2O_3 \cdot HOC_6H_4(NO_2)_3$ . Вычислено %: С 37,5; Н 5,4; N 10,3; Р 5,7; S 11,8  
 S 12,0; 11,8

При разложении пикрата вычисленным количеством щелочи вновь выделяется основание. После промывки водой и сушки в бензольном растворе над серноокислым натрием получена желтоватая жидкость

Найдено %: С 41,7; 41,6; Н 8,5; 8,4; N 3,9; 4,2; Р 9,7; S 20,1; 20,5  
 $C_{11}H_{26}NPS_2O_3$ . Вычислено %: С 41,9; Н 8,4; N 4,4; Р 9,8; S 20,3

Этил-β-этилмеркаптоэтиловый эфир α-аминоизопропилфосфиновой кислоты (XI) и (XIV). В смесь 9,9 г (0,05 мол) этил-β-этилмеркаптоэтилфосфита и 4,4 г (0,075 мол) ацетона пропусклся сухой аммиак (температура поднялась до 40°). Затем смесь нагревалась 15 мин. при 50—60° и час при 100°. Реакционная смесь экстрагировалась эфиром, эфирный раствор промывался водой. После сушки над серноокислым натрием и удалением эфира остаток дважды перегонялся в вакууме. Получено 4,3 г (33,8%) желтоватой жидкости с т. кип. 131—132° (3 мм);  $n_D^{20}$  1,4778;  $d_4^{20}$  1,0886; найдено  $MR$  66,36; вычислено  $MR$  66,05

Найдено %: С 42,2; 42,3; Н 8,6; 8,7; N 5,1; 5,0; Р 11,8; 11,8  
 $C_9H_{22}NPSO_3$ . Вычислено %: С 42,3; Н 8,7; N 5,5; Р 12,1

С избытком пикриновой кислоты в эфире образуется пикрат; после кристаллизации из спирта т. пл. 114—115°

Найдено %: С 36,9; 36,7; Н 5,0; 5,2; N 11,8, 11,8; Р 6,8; 6,7; S 6,7; 6,6  
 $C_9H_{22}NPSO_3 \cdot HOC_6H_2(NO_2)_3$ . Вычислено %: С 37,2; Н 5,2; N 11,6; Р 6,4; S 6,6

Этил-β-этилмеркаптоэтиловый эфир 1,2,5-триметил-4-аминопиперидил-4-фосфиновой кислоты (XII). В смесь 7,1 г (0,05 мол) 1,2,5-триметил-4-пиперидона и 9,9 г (0,05 мол) диалкилфосфита пропускался сухой газообразный аммиак; температура поднялась до 36°. При постоянном пропускании аммиака реакционная смесь нагревалась 1½ часа при 50—60° и 2 часа при 100°. После охлаждения к реакционной смеси был прибавлен сухой эфир до полного выделения осадка. Осадок был отделен, а эфирный фильтрат промывался водой и сушился над сернокислым натрием. После удаления эфира остаток перегонялся в вакууме. Получено 3 г (18%) вещества с т. кип. 128—132° (1·10<sup>-4</sup> мм);  $n_D^{20}$  1,5008;  $d_4^{20}$  1,0952; найдено MR 91,04; вычислено MR 90,87

Найдено %: С 49,8; 49,8; Н 9,1; 9,1; N 7,9; 8,1  
 $C_{14}H_{31}N_2PSO_3$ . Вычислено %: С 49,7; Н 9,2; N 8,3

### ВЫВОДЫ

1. Получены и охарактеризованы ди-β-этилмеркаптоэтилфосфит, этил-β-этилмеркаптоэтилфосфит и три-β-этилмеркаптоэтилфосфит.

2. Ди-β-этилмеркаптоэтилфосфит обладает известными свойствами диалкилфосфитов; он образует Na-производное, которое реагирует с серой и вступает в реакцию Михаэлиса и Бэкера. Ди-β-этилмеркаптоэтилфосфит реагирует с кетонами и аммиаком с образованием эфиров α-аминоалкилфосфиновых кислот, присоединяется к альдегидам с образованием эфиров оксиалкилфосфиновых кислот.

3. При арбузовской перегруппировке три-β-этилмеркаптоэтилфосфита при действии йодистого метила образуется ди-β-этилмеркаптоэтиловый эфир метилфосфиновой кислоты.

Институт элементоорганических соединений  
 Академии наук СССР

Поступило  
 12.III.1957

### ЛИТЕРАТУРА

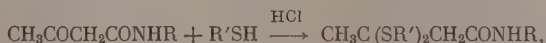
1. А. Е. Арбузов, О строении фосфористой кислоты и ее производных. Дисс. СПб., 1905; Б. А. Арбузов, и В. С. Виноградова, Изв. АН СССР, Отд. хим. наук. 1947, 617.
2. D. Milobendzki, A. Sachnowski Chem. Polsk, 15, 34 (1917); Chem. Zbl. 1, 912 (1918);
3. F. Atherton, H. Openshaw, A. Todd. J. Chem. Soc. 1945, 382; 1948, 1106.
4. M. Miyano, S. Funahashi, J. Amer. Chem. Soc. 77, 3522 (1955).
5. А. Е. Арбузов, Избр. тр. Изд. АН СССР, М., 1952, стр. 444.
6. А. Е. Арбузов, Сб. рефератов VI Менделеевского съезда, ч. 11, Харьков, 1932, стр. 124; O. Foss, Acta Chem. Scand., 1, 12 (1947).
7. A. Michaelis, Th. Becker, Ber., 30, 1003 (1897).
8. В. С. Абрамов, Ж. общ. химии 22, 647 (1952).
9. М. И. Кабачник и Т. Я. Медведь, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1953, 868; Т. Я. Медведь и М. И. Кабачник, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1954, 314.

И. Л. КНУНЯНЦ и Н. П. ГАМБАРИАН

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОЧНОСТИ СВЯЗИ РАДИКАЛОВ С СЕРОЙ В НЕСИММЕТРИЧНЫХ СУЛЬФИДАХ МЕТОДОМ ДЕСТРУКТИВНОГО БРОМИРОВАНИЯ

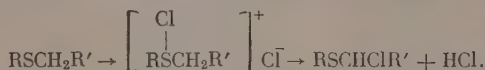
Мы уже сообщали о циклизации замещенных амидов  $\beta$ -галоидокислот азетидиноны под действием амидов натрия или калия в жидком аммиаке [1]. Успех работы сделал возможным постановку вопроса о синтезе этим методом 4-алктиоазетидинов-2. Исходными продуктами для синтеза ought служить амиды  $\beta$ -алктиокарбоновых кислот, несущие галогид в -положении к атому серы.

Для синтеза  $\alpha$ -хлорсульфидов широко применяется реакция карбонильных соединений с меркаптанами в присутствии безводного хлористого водорода [2—5]. Однако ее приложение к реакции замещенных амидов цетоуксусной кислоты с бензил- или этилмеркаптанами привело исключительно к соответствующим тиацеталам\* (табл. 1—3):



где  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{11}$ ;  $\text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_7\text{H}_7$ .

Столь же безуспешным оказалось приложение метода галоидирования [3—8] и гидрогалоидирования [9] тиовиниловых эфиров к амидам  $\beta$ -лктиокротоновой кислоты. При галоидировании последних образовывались трудно разделяемые смеси, а при гидрогалоидировании в присутствии лористого алюминия — соответствующие тиацеталы (табл. 1—3). Таким образом, единственным методом для синтеза подобных структур оставался метод галоидирования амидов  $\beta$ -алктиокарбоновых кислот. Как известно, в случае простых тиаэфиров хлорирование приводит к нестойким хлорсульфониевым солям, которые уже при комнатной температуре азлагаются на  $\alpha$ -хлорсульфиды и хлористый водород [10—14]:



Однако сульфиды, имеющие в  $\beta$ -положении к алктиогруппе водород, при хлорировании образуют трудно разделяемую смесь продуктов дальнейшего хлорирования промежуточно образующихся виниловых эфиров [15].

Бромирование сульфидов почти не изучено. Лишь в 1956 г. было познано, что при обработке диметилсульфида бромом образуется очень стойчивая бромсульфониевая соль, которая при длительном кипячении

\* Дибензилтиацеталь анилида ацетоуксусной кислоты (I) образуется также при обработке смеси анилида ацетоуксусной кислоты с бензилмеркаптаном или анида  $\beta$ -бензилмеркаптокротоновой кислоты (II) концентрированной соляной кислотой. При растворении (I) и (II) в концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  образуется 4-метилкар-этирил.

Таблица 1

## Свойства новых, не описанных в литературе соединений

№ по пор.	Формула вещества	Найдено в %				Вычислено в %				Перекристаллизован из	Т. пл. в °С
		C	H	N	S	C	H	N	S		
1	$C_2H_7SCH_2CH_2CO-NHC_6H_5$	64,27	9,82		14,34	61,39	9,77		14,9	$COCl_2$ и петролейного эфира	74—75
2	$C_4H_9CH_2SCH_2CH_2-CO-NHC_6H_5$	69,20	8,24		11,54	69,34	8,3		11,55	Этилацетата	98—99
3	$(CH_3)_3OSCH_2CH_2-CO-NHC_6H_5$	64,22	10,47		13,18	64,2	10,8		13,16	Ацетона	79—80
4	$(CH_3)_3CSO_2CH_2-CH_2CONHC_6H_5$	56,78	9,14		11,75	56,73	9,08		11,64	Водного спирта	109—110
5	$C_4H_9CH(SC_2H_5)-CH_2CONHC_6H_5$	70,09	8,72		10,78	70,4	8,59		10,99	Этилацетата	107—108
6	$C_4H_9CHSCH_2CONHC_6H_5$	71,05	6,64			71,58	6,66			»	94—95
7	$C_4H_9CHCH_2CO-NHC_6H_5$ $SC_2H_5$	74,69	7,89			74,9	7,6			Этилацетата	92—93
8	$CH_3-C(=CHCONH-C_6H_5)$ $SC_2H_5$	63,63	9,19	5,17		63,44	9,25	5,12		»	124—125
9	$CH_3C(SCH_2C_6H_5)=CHCONHC_6H_5$									Спирта	163,5—164
10	$CH_3-C(=CHCONH-C_6H_5)$ $SC(CH_3)_2$			5,47				5,49		Этилацетата	126—127
11	$CH_3-C(=CHCONH-C_6H_5)$ $(SC_2H_5)_2$	58,72	9,34			58,13	9,34			»	89—90
12	$CH_3-C(=CHCONH-C_6H_5)$ $(SC_2H_5)_2$	58,74	7,44		22,33	59,36	7,42		22,61	Спирта	71—72
13	$CH_3C(SCH_2C_6H_5)-CH_2CONHC_6H_5$	70,33	6,23		15,82	70,76	6,4		15,72	»	97—98
14	$C_2H_5OCH_2CH_2-CONHC_6H_5$ $OCH_3$	66,13	10,57	7,12		66,33	10,5	7,04		Этилацетата	75—76
15	$CH_3-C(=O)O-N(CH_3)C_6H_5$	69,59	7,52	6,89		70,2	7,32	6,78			Т. кип. 137—138 (4 мин.)
16	$CH_3OOSCH_2CO-NHC_6H_5$			7,97				7,65		»	74—75



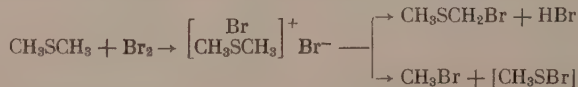
№ по пор.	Формула вещества	Найдено в %				Вычислено в %				Перекристаллизован из	Т. пл. в °С
		C	H	N	S	C	H	N	S		
17	$\text{NNHC}_2\text{H}_4(\text{NO}_2)_2$ $\text{CH}_3-\text{C}(\text{NO}_2)_2-\text{CH}_2\text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_{11}$	53,04	5,89				52,89	5,8		Спирта	206—207
18	$\text{NNHC}_2\text{H}_4(\text{NO}_2)_2$ $\text{CH}_3-\text{C}(\text{NO}_2)_2-\text{CH}_2\text{CO}-\text{NHC}_6\text{H}_5$	53,13	4,24				53,78	4,22		»	197—198
19	$\text{SH}$ $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{SH})-\text{CH}-\text{CO}_2\text{CH}_3$ $\text{NHCOCCH}_2-\text{CHBrC}_6\text{H}_5$		4,09	3,83						Этилацетата	121—122
20	$\text{SH}$ $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{SH})-\text{CH}-\text{CO}_2\text{CH}_3$ $\text{NHCOCCH}_2-\text{CHBrC}_6\text{H}_5$		4,49	4,47						»	105—106
21	$\text{CH}_2=\text{CHCONHC}_6\text{H}_{11}$		8,8	8,89						$\text{CCl}_4$	113—114
22	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CO}-\text{NHC}_6\text{H}_{11}$		7,39	6,94						$\text{CCl}_4$	109—110
23	$\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{CO}-\text{NHC}_6\text{H}_{11}$			5,98				6,01		Этилацетата	104—105
24	$\text{CH}_3\text{COI}-\text{CHCO}-\text{NHC}_6\text{H}_{11}$	59,39	8,04			59,55	7,94			Спирта	123—123,5
25	$\text{CH}_3\text{CCI}=\text{CHCO}-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$	62,80	5,73			63,07	5,73				Т. кип. 124—125 (3 мин.)
26	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCO}-\text{NHC}_6\text{H}_{11}$ (транс)			4,55				4,57		$\text{CCl}_4$ и петролейного эфира	170—172
27	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCO}-\text{NHC}_6\text{H}_{11}$ (цис)	58,58	5,82			58,44	5,84			Спирта	89—90
28	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCO}-\text{NH}_2$			5,93				6,19		$\text{CCl}_4$	104—106
29	$\text{BrCH}_2\text{CHBrCO}-\text{NHC}_6\text{H}_5$			5,10				4,56		Спирта	154—155
30	$\text{BrCH}_2\text{CHBrCO}-\text{NHC}_6\text{H}_{11}$			4,78				4,47		»	175—176

Таблица 2

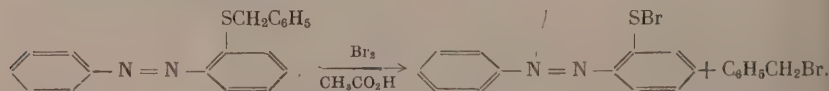
$\begin{array}{c} \text{R}' \\   \\ \text{RSC} \text{H} - \text{CH}_2\text{CONHR}'' \end{array}$		$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{RSC} = \text{CHCONHR}'' \end{array}$		Выход в %
№ по пор.	Исходные вещества	Продукт реакции	Условия реакции	
1	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CONHC}_6\text{H}_{11}$ и $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SCH}_2-\text{CH}_2\text{CONHC}_6\text{H}_{11}$	Раствор $\text{KNH}_2$ в жидком аммиаке; 1 день	89
2	$\text{CH}_2=\text{CHCONHC}_6\text{H}_{11}$ и $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SCH}_2-\text{CH}_2\text{CO}-\text{NHC}_6\text{H}_{11}$	Раствор жидкого аммиака; 1 день	81
3	Те же	Тот же	$\text{KOH}$ в спирте + эфире; $\approx 20^\circ$ ; 1 день	95
4	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CONHC}_6\text{H}_{11}$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SH}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CO}-\text{NHC}_6\text{H}_{11}$	То же	98
5	$\text{CH}_2=\text{CHCONHC}_6\text{H}_{11}$ * и $(\text{CH}_3)_3\text{CSH}$	$(\text{CH}_3)_3\text{CSCH}_2\text{CH}_2\text{CO}-\text{NHC}_6\text{H}_{11}$	»	92
6	$\text{ClCH}_2-\text{CH}_2\text{CONHC}_6\text{H}_{11}$ и $(\text{CH}_3)_3\text{CSH}$	Тот же	»	90
7	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHBrCH}_2\text{CONHC}_6\text{H}_{11}$ и $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{SC}_2\text{H}_5)\text{CH}_2-\text{CONHC}_6\text{H}_{11}$	$\text{KOH}$ в спирте + эфире; $\approx 20^\circ$ ; 5 дней	75
8	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCONHC}_6\text{H}_{11}$ * и $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$	Тот же	То же	71
9	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCONHC}_6\text{H}_{11}$ * и $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SH}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}-\text{CH}_2\text{CONHC}_6\text{H}_{11}$ $\quad \quad \quad \text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{KOH}$ в спирте + эфире; $\approx 60^\circ$ ; 10 час.	56
10	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCONHC}_6\text{H}_{11}$ и $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}-\text{CH}_2\text{CONHC}_6\text{H}_{11}$ $\quad \quad \quad \text{SCH}_2\text{H}_2$	$\text{KOH}$ в спирте + эфире; $\approx 20^\circ$ ; 1 день	92*
11	$\text{CH}_2\text{CCl}=\text{CHCONHC}_6\text{H}_{11}$ и $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$	$\text{CH}_3-\text{C}=\text{CHCONHC}_6\text{H}_{11}$ $\quad \quad \quad \text{SCH}_2\text{H}_2$	$\text{KOH}$ в спирте + эфире; $\approx 20^\circ$ ; 2 дня	52
12	$\text{CH}_2\text{CCl}=\text{CHCONHC}_6\text{H}_5$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SH}$	$\text{CH}_3-\text{C}=\text{CHCONHC}_6\text{H}_5$ $\quad \quad \quad \text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	Раствор жидкого аммиака; 1 день	57
13	Те же	Тот же	Раствор $\text{KNH}_2$ в жидком аммиаке; 1 день	49
14	»	»	$\text{KOH}$ в спирте + эфире; $\approx 20^\circ$ ; 2 дня	94
15	$\text{CH}_2\text{CCl}=\text{CHCONHC}_6\text{H}_{11}$ и $(\text{CH}_3)_3\text{CSH}$	$\text{CH}_3-\text{C}=\text{CHCONHC}_6\text{H}_{11}$ $\quad \quad \quad \text{SC}(\text{CH}_3)_3$	$\text{KOH}$ в спирте + эфире; $\approx 60^\circ$ ; 10 час.	54

\* Присоединить третично-бутилмеркаптан к циклогексиламиду коричной кислоты не удалось.

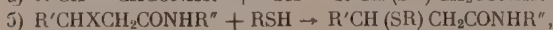
в четыреххлористом углероде распадается по двум направлениям [16]:



Образование сульфенбромида гипотетично. Ни его, ни продуктов его превращения автору выделить не удалось. Кроме того, известны единичные примеры расщепления бензилсульфидов при кипячении их с бромом в ледяной уксусной кислоте [17, 18]:



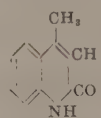
Исходные замещенные амиды  $\beta$ -алктиокротоновой и  $\beta$ -алктиокоричной кислот получались двумя путями:



где  $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ;  $\text{R}' = \text{H}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ;  $\text{R}'' = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{11}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ .

Таблица 3

 $RC(SR')_2CH_2CONHR''$  и другие соединения

№ по пор.	Исходные вещества	Продукт реакции	Условия реакции	Выход в %
1	$CH_3COCH_2CONHC_6H_5$ и $C_6H_5SH$	$CH_3C(SC_6H_5)_2CH_2CO-$ $-NHC_6H_5$	Ток сухого $HCl$ $0^\circ$	83
2	$CH_3COCH_2CONHC_6H_5$ и $C_6H_5SH$	$CH_3C(SC_6H_5)_2CH_2CO-$ $-NHC_6H_5$	То же	77
3	$CH_3COCH_2CONHC_6H_5$ и $C_6H_5CH_2SH$	$CH_3C(SC_6H_5)_2CH_2-$ $-CONHC_6H_5$	Ток сухого $HCl$ в рас- творе абсолютного эфира	95
4	Те же	Тот же	Концентрированная со- ляная кислота; $\approx 20^\circ$ ; 1 день	87
5	$C_6H_5C(SCH_2C_6H_5)_2CH-$ $-CONHC_6H_5$	$CH_3C(SCH_2C_6H_5)_2CH_2-$ $-CONHC_6H_5$	То же	93
6	Те же	Тот же	Ток сухого $HCl$ в рас- творе абсолютного эфира, $AlCl_3$ в качестве катали- затора; 2 дня	55
7	$CH_3-C=CHCONHC_6H_{11}$ $ $ $SC(CH_3)_3$	$CH_3-COCH_2CONHC_6H_{11}$	Концентрированная со- ляная кислота; $\approx 20^\circ$ ; 2 часа	
8	$CH_3C(SCH_2C_6H_5)_2CH-$ $-CONHC_6H_5$		Концентрированная $H_2SO_4 \approx 20^\circ$ ; 2 дня	
9	$CH_3C(SCH_2C_6H_5)_2CH_2-$ $-CONHC_6H_5$	Тот же	То же	
10	$CH_2=CHCONHC_6H_{11}$ и $C_6H_5OH$	$C_6H_5OCH_2CH_2CONH-$ $-C_6H_{11}$	$KOH$ в спирте + эфире; $\approx 20^\circ$ ; 1 день	73
11	$CH_3CCl=CHCON-C_6H_5$ и $CH_3OH$ $CH_3$	$CH_3-C=CHCON-C_6H_5$ $OCH_3$ $CH_3$	$NaOH$ в метаноле; $\approx 70^\circ$ ; 2 часа	72
12	$ClCH_2CH_2COCI$ и $C_6H_{11}NH_2$	$ClCH_2CH_2CONHC_6H_{11}$	Эфирный раствор; $\approx 20^\circ$ ; 0,5 часа	86
13	$CH_2=CHCOCI$ и $C_6H_{11}NH_2$	$CH_2=CHCONHC_6H_{11}$	То же	70
14	$CH_3CCl=CHCOCI$ и $C_6H_{11}NH_2$	$CH_3CCl=CHCONHC_6H_{11}$	$NaOH$ в воде; $\approx 20^\circ$ ; 0,5 час.	71
15	$CH_3CCl=CHCOCI$ и $NH(CH_3)_2$	$CH_3CCl=CHCON(CH_3)-$ $-C_6H_5$	То же	78
16	$(CH_3)_2C=CH-CO_2CH_3$ и $C_6H_5CHBrCH_2COCI$ $HS$ $NH_2$	$(CH_3)_2C=CH-CO_2CH_3$ $HS$ $NHCOCH_2CHBrC_6H_5$	Эфирный раствор; $\approx 20^\circ$ ; 5 час	85
17	$(CH_3)_2C=CH-CO_2CH_3$ и $CH_3CHBrCH_2COCI$ $HS$ $NH_2$	$(CH_3)_2C=CH-CO_2CH_3$ $HSNHCOCH_2CHBrC_6H_5$	То же	62
18	$C_6H_5CHBrCHBrCO-$ $-NHC_6H_{11}$	$C_6H_5CH=CHCONHC_6H_{11}$ (транс)	Раствор $KNH_2$ в жидком $NH_3$ ; 1 день	26
19	$C_6H_5CHBrCHBrCO-$ $-NHC_6H_{11}$	$C_6H_5CH=CHCONHC_6H_{11}$ (цис)	$KOH$ в спирте; $\approx 20^\circ$ ; 10 мин.	82
20	$C_6H_5CHBrCHBrCO-NH_2$	$C_6H_5CH=CHCONH_2$	То же	76
21	$BrCH_2CHBrCOCI$ и $NH_2C_6H_5$	$BrCH_2CHBrCONHC_6H_5$	Эфирный раствор; $\approx 20^\circ$	89
22	$BrCH_2CHBrCOCI$ и $NH_2C_6H_{11}$	$BrCH_2CHBrCONHC_6H_{11}$	То же	67

Реакцию проводили или в спиртово-эфирном растворе едкого кали, или в растворе жидкого аммиака с амидом калия, или без него. С амидами  $\beta$ -хлоркротоновой кислоты в тех же условиях образуются соответствующие производные  $\beta$ -алктиокротоновой кислоты\*. Легкость присоединения

Таблица 4\*

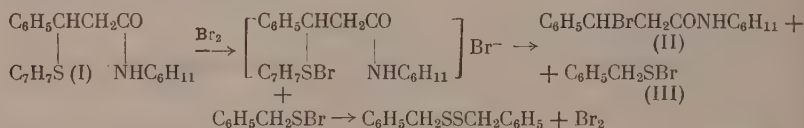
№ по пор.	Исходное вещество	Продукт реакции	Выход в %		Примечание
			дисуль- фида	броми- да	
1	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCH}_2\text{CONHC}_6\text{H}_{11}$   $\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHBrCH}_2\text{CONHC}_6\text{H}_{11} +$ $+\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{S}-\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	80	85	
2	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCH}_2\text{CONHC}_6\text{H}_{11}$   $\text{SC}_2\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHBrCH}_2\text{CONHC}_6\text{H}_{11} +$ $+(\text{C}_2\text{H}_5\text{S}-\text{SC}_2\text{H}_5)$		96	
3	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCH}_2\text{CONHC}_6\text{H}_5$   $\text{SC}_2\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHBrCH}_2\text{CONH} +$ $+(\text{C}_2\text{H}_5\text{S}-\text{SC}_2\text{H}_5)$		92	
4	$(\text{CH}_3)_3\text{CSCH}_2\text{CH}_2\text{CO}-$ $-\text{NHC}_6\text{H}_{11}$	$\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CONHC}_6\text{H}_{11} +$ $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CONHC}_6\text{H}_{11} +$ $+[(\text{CH}_3)_3\text{CBr}]$	87		
5	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CO}-$ $-\text{NHC}_6\text{H}_{11}$	$\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CONHC}_6\text{H}_{11}$ $+\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$	69,3		Одновременно после гидро- лиза образует- ся бензальде- гид (24%)

меркаптанов к амидам  $\alpha$ ,  $\beta$ -непредельных карбоновых кислот уменьшается в порядке:

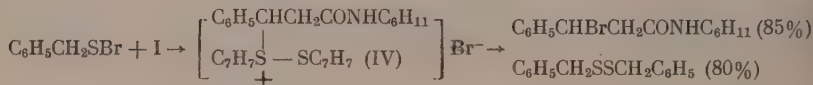


причем производные пропионовой кислоты образуются несравненно легче производных гидрокоричной (табл. 1, 2). Галогидирование этих амидов хлористым сульфуром или хлор- и бромсукцинимидом не привело к синтезу индивидуальных веществ\*\*.

При бромировании амидов  $\beta$ -алктиокарбоновых кислот (I) раствором брома в  $\text{CCl}_4$  выпадали бромсульфониевые соли, которые уже при комнатной температуре отщепляли один из радикалов, связанных с серой, в виде бромида (II). Образующийся сульфенбромид (III) либо разлагается с образованием дисульфида и брома, либо присоединяется к исходному амиду  $\beta$ -алктиокарбоновой кислоты с образованием бромида соответствующего сульфониевого основания (IV). Последний в свою очередь разлагается на дисульфид и бромид (II):



или



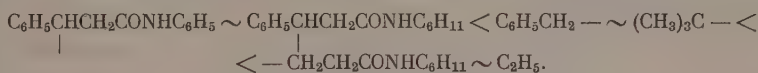
Примеры изученных реакций расщепления сведены в табл. 4. Реакция деструктивного бромирования протекает однозначно и с хорошими вы-

\* Присоединить меркаптаны к анилиду  $\beta$ -хлоркротоновой кислоты не удалось ни под действием ультрафиолетовых лучей, ни под действием меркаптидов или перекисей.

\*\* Только в случае циклогексиламида  $\beta$ -этилмеркаптогидрокоричной кислоты удалось выделить с небольшим выходом циклогексиламид  $\beta$ -хлоргидрокоричной кислоты.



годами в очень мягких условиях и, наряду с методом Брауна [19, 20], может служить характеристикой прочности связи радикалов с серой в несимметричных сульфидах. Как видно из табл. 4, прочность связи излученных радикалов с серой увеличивается в порядке



## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Общая методика получения $\beta$ -алктиопроизводных предельных и непредельных кислот

а) К раствору амида калия в жидком аммиаке или непосредственно к жидкому аммиаку, сконденсированному в широкогорлой пробирке, прибавляли смесь соответствующего замещенного амида и меркаптана. По окончании реакции аммиак выпаривали, остаток обрабатывали водой, отфильтровывали и перекристаллизовывали из соответствующего растворителя (табл. 1 и 2).

б) К раствору замещенного амида и соответствующего меркаптана в эфире добавляли небольшой избыток 1 N раствора едкого кали в абсолютном этиловом спирте. По окончании реакции растворитель отгоняли, остаток обрабатывали водой, отфильтровывали и перекристаллизовывали (табл. 1 и 2).

### Общая методика получения тиацеталей амидов $\beta$ -кетокислот

Через раствор амида  $\beta$ -кетокислоты и соответствующего меркаптана в абсолютном эфире\* пропускали сухой хлористый водород. По окончании реакции растворитель удаляли в вакууме, а остаток перекристаллизовывали (табл. 3).

### Расщепление $\beta$ -замещенных амидов $\beta$ -алктиокарбоновых кислот бромом

$(\text{CH}_3)_3\text{CSCH}_2\text{CH}_2\text{CONHC}_6\text{H}_{11}$  (I). К раствору 2,5 г (0,01 моль) амида (I) в 30 мл четыреххлористого углерода добавляли по каплям, охлаждая льдом и перемешивая, 17,5 мл 10%-ного раствора брома в четыреххлористом углероде. Через несколько минут выпадал обильный желтый осадок. Смесь выдерживали до следующего дня при комнатной температуре, затем добавляли воды и перемешивали. Выпавший осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из диоксана. Получено 1,65 г (87%) белоснежных кристаллов с т. пл. 170—171°

Найдено %: C 58,75; H 8,56; N 7,54; S 16,63  
 $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$ . Вычислено %: C 58,09; H 8,6; N 7,53; S 17,2

Полученный дисульфид циклогексиламида  $\beta$ -меркаптопропионовой кислоты суспендировали в жидком аммиаке, после чего добавляли металлический натрий до прекращения обесцвечивания. Аммиак испаряли при комнатной температуре, остаток растворяли в воде и осторожно подкисляли, охлаждая льдом. Выпавший циклогексиламид  $\beta$ -меркаптопропионовой кислоты отфильтровывали и перекристаллизовывали из водного диоксана. Получено 0,37 г (74%) белых кристаллов с т. пл. 65—67°

Найдено %: C 57,78; H 9,11  
 $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{NOS}$ . Вычислено %: C 57,75; H 9,09

\* В случае этилмеркаптана вместо растворителя иногда брали избыток этилмеркаптана.

Циклогексиламид  $\beta$ -меркаптопропионовой кислоты обесцвечивает спиртовый раствор йода, дает яркую окраску с нитропруссидом натрия и при выдерживании в щелочных растворах легко окисляется в соответствующий дисульфид.

$C_6H_5CH_2SCH_2CH_2CONHC_6H_{11}$  (II). К суспензии 0,55 г (0,02 мол) амида (II) в 10 мл четыреххлористого углерода добавляли по каплям, охлаждая льдом и перемешивая, 3,5 мл 10%-ного раствора брома в четыреххлористом углероде. Через несколько минут бром обесцвечивался и выпадал комплекс (I) с бромом. Реакционную смесь оставляли на день при комнатной температуре и затем добавляли воды и перемешивали; при этом постепенно развивался резкий слезоточивый запах бромистого бензила, а маслянистый осадок затвердевал. Осадок отфильтровывали, промывали водой и перекристаллизовывали из диоксана. Получено 0,27 г (69,3%) кристаллов с т. пл. 169—170°, идентичных дисульфиду циклогексиламида  $\beta$ -меркаптопропионовой кислоты. Фильтрат кипятили несколько часов с раствором динитрофенилгидразина, выпавший осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из ледяной уксусной кислоты. Получено 0,13 г (24%) желтых кристаллов с т. пл. 234—235°, идентичных динитрофенилгидразону бензальдегида.

$C_6H_5CH(SC_2H_5)CH_2CONHC_6H_{11}$  (III). а) К раствору 5,8 г (III) в 5 мл четыреххлористого углерода постепенно прибавляли, охлаждая льдом и перемешивая, 34 мл 10%-ного раствора брома в четыреххлористом углероде. После обработки, аналогичной предыдущим, получено 5,95 г (96%) светлых кристаллов с т. пл. 137—138°

Найдено %: С 58,35; Н 6,54; N 4,42  
 $C_{15}H_{20}NOBr$ . Вычислено %: С 58,06; Н 6,47; N 4,52

0,5 г полученного циклогексиламида  $\beta$ -бромгидрокоричной кислоты (IV) растворяли в метиловом спирте и прибавляли эквимолекулярное количество раствора едкого кали в метиловом спирте. Через 20 мин. добавляли воды, и выпавший осадок отфильтровывали. Получено 0,31 г (84%) кристаллов с т. пл. 177—178° (из этилацетата), идентичных циклогексиламиду коричной кислоты. Восстановлением 0,2 г (IV) натрием в жидком аммиаке получено 0,14 г (94%) кристаллов с т. пл. 108—109°, идентичных циклогексиламиду гидрокоричной кислоты.

б) Смесь 0,5 г (III), 0,7 г хлорсукцинимиды и 0,05 г хлоргидрата диэтиламина в 20 мл четыреххлористого углерода выдерживали два дня при комнатной температуре. Затем выпавший осадок отфильтровывали и отмывали водой сукцинимид с т. пл. 123—124°, не дающий депрессии температуры плавления с заведомым сукцинимидом. Не растворившиеся в воде кристаллы перекристаллизовывали из водного спирта. Получено 0,09 г (19,5%) кристаллов с т. пл. 121—122°, идентичных циклогексиламиду  $\beta$ -хлоргидрокоричной кислоты.

$C_6H_5CH(SC_2C_6H_5)CH_2CONHC_6H_{11}$  (VI). К раствору 1,4 г (VI) в 15 мл четыреххлористого углерода постепенно прибавляли, охлаждая льдом и перемешивая, 8 мл 10%-ного раствора брома в четыреххлористом углероде. На следующий день выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой и перекристаллизовывали из этилацетата. Получено 1,05 г (85%) кристаллов с т. пл. 136—137°, идентичных циклогексиламиду  $\beta$ -бромгидрокоричной кислоты. После выпаривания четыреххлористого углерода из фильтрата получено 0,4 г (80%) бесцветных кристаллов с т. пл. 73—74° (из спирта), идентичных дибензилдисульфиду.

$C_6H_5CH(SC_2H_5)CH_2CONHC_6H_5$  (V). К раствору 2,85 г (V) в 20 мл четыреххлористого углерода постепенно прибавляли, охлаждая льдом и перемешивая, 16 мл 10%-ного раствора брома в четыреххлористом углероде. На следующий день выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой и перекристаллизовывали из этилацетата. Получено 2,8 г (92%)

кристаллов с т. пл. 136—137°, идентичных циклогексиламиду β-бромгидрокориной кислоты.

### ВЫВОДЫ

1. Бромирование β-алктиопроизводных карбоновых кислот приводит к расщеплению C—S-связи с образованием бромпроизводного и дисульфида.

2. Реакция деструктивного бромирования может служить характеристикой прочности связи радикалов с серой в несимметричных сульфидах. Прочность связи изученных радикалов увеличивается в порядке  $C_6H_5CHCH_2CONHC_6H_5 \sim C_6H_5CHCH_2CONHC_6H_{11} < C_6H_5CH_2 - \sim (CH_3)_3C -$   
 $- < - CH_2CH_2CONHC_6H_{11} \sim C_2H_5$ .

Институт элементоорганических соединений  
Академии наук СССР

Поступило  
4.III.1957

### ЛИТЕРАТУРА

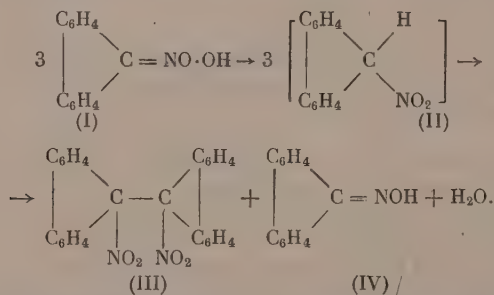
1. И. Л. Кнунянц и Н. П. Гамбарян, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1955, 1037.
2. W. J. Brehm, P. Levenson, J. Amer. Chem. Soc. 76, 5389 (1954).
3. J. F. Arens, T. Doornbos, Recueil 75, 481 (1956).
4. H. Bohme, Ber. 69, 1611 (1936).
5. L. A. Walter, L. H. Goodson, R. J. Fosbinder, J. Amer. Chem. Soc. 67, 655, 657 (1945).
6. H. Bagemz, W. Priebisch, Ber. 89, 905 (1956).
7. S. Griambon, Bull. Scient. Fac. Chim. Industr. Bologna 11, 86 (1953).
8. M. K. Rout, G. N. Mahapatra, J. Amer. Chem. Soc. 77, 2427 (1955).
9. М. В. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева и Н. И. Уварова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1955, 155.
10. H. Brintzinger, N. Ellwanger, Ber. 87, 300 (1954).
11. H. Böhm, H. J. Gran, Liebigs Ann. Chem. 577, 68 (1952).
12. H. Böhm, H. Fischer, R. Frank, Liebigs Ann. Chem. 563, 54 (1949).
13. H. Böhm, Angew. Chemie 64, 60 (1952).
14. H. Brintzinger, Ber. 85, 455 (1952).
15. F. G. Bordwell, B. M. Pitt, J. Amer. Chem. Soc. 77, 572 (1955).
16. F. Boberg, G. Winter, G. R. Schultze, Ber. 89, 1160 (1956).
17. A. Burawoy, C. E. Vellins, J. Chem. Soc. 1954, 90.
18. A. Burawoy, A. Chandhuri, C. F. Vellins, J. Chem. Soc. 1956, 90.
19. J. v. Braun, P. Engellert, Ber. 56, 1573 (1923).
20. J. v. Braun, A. Friedsam, Ber. 63, 2407 (1930).

Е. Д. НЕНИЦЕСКУ и ИЛИЕ Г. ДИНУЛЕСКУ

# РАВНОВЕСИЕ МЕЖДУ ИЗО- И НОРМАЛЬНОЙ ФОРМАМИ 9-НИТРОФЛУОРЕНА

Большая склонность циклопентадиенового кольца к захвату пары электронов с целью образования устойчивого ароматического секстета (1) проявляется, в частности, в неожиданных свойствах его замещенных производных. Эта особенность обуславливает сравнительную устойчивость, цвет и высокий дипольный момент фульменов [2], устойчивость илидов циклопентадиена [3, 4] и исключительные свойства диазочиклопентадиена [5]. Свойство циклопентадиена сильно оттягивать электроны определяет, с другой стороны, неустойчивость циклопентадиенона [6] и его производных. Как следует ожидать, эти эффекты проявляются, хотя и в менее ярко выраженной форме, у двух известных бензоциклопентадиенов, индена и флуорена. Так, несмотря на то, что флуоренон является устойчивым веществом, флуорен способен образовывать илиды [7], имеющие биполярный характер, аналогично илидам циклопентадиена, а 9-диазофлуорен по своему поведению занимает промежуточное положение между диазочиклопентадиеном и диазофенилметанами [8].

В одной из прежних работ Неницеску и Исаческу [9] показали, что изо-9-нитрофлуорен обладает исключительной устойчивостью, в то время как нормальную форму этого нитропроизводного не удалось выделить. Нормальная форма 9-нитрофлуорена, описанная в литературе [10], оказалась эквимолекулярной смесью 1-2-динитро-1,2-дифениленэтана (III) и флуоренонооксида (IV). Все попытки превратить изоформу (I) в нормальную (II) вели неоднократно к смеси указанных двух веществ. Ввиду этого было принято, что нормальная форма 9-нитрофлуорена является неустойчивым веществом, которое подвергается необратимому диспропорционированию:



Казалось необходимым вновь исследовать эти реакции, главным образом, с целью установления условий равновесия между изо- и нормальной формой и устойчивости последней.

В настоящей работе исходили из изо-9-нитрофлуорена, синтезированного, по Вислиценусу и Вальдмюллеру [10], и определяли в свежеприготовленных растворах этого вещества содержание изоформы бромометрическим методом по Мейеру. Результаты этих определений представ-



ны в табл. 1. Другой серией титрований (табл. 2) было установлено, что раствор изо-9-нитрофлуорена в этаноле достаточно устойчив для того, чтобы определения выражали истинное содержание изоформы.

Как видно из данных табл. 1, содержание изоформы в свежеприготовленных растворах меняется с характером растворителя, причем наибольшее в полярном растворителе — этаноле, наименьшее

Таблица 1

## Титрование изо-9-нитрофлуорена в различных растворителях \*

9-нитро- флуорена в г	Количество		Количество 0,2 N раствора тиосуль- фата в мл		Содержание изоформы в %
	растворителя в мл		вычислено	найдено	
0,2068	Абсолютный этанол	60	39,2	35,7	91,1
0,2040	»	60	38,65	34,5	89,2
0,1834	»	60	36,7	33,5	91,3
0,2105	Диоксан	25	39,9	24,5	61,4
0,1703	»	25	32,2	19,6	60,8
0,2074	»	60	39,3	30,8	78,4
0,2068	»	60	39,2	31,4	80,1
0,2237	Диоксан	25	42,4	33,3	78,5
0,2180	Абсолютный этанол	25	41,3	32,6	78,9
	»	25			
	»	25			
0,2150	Бензол	60	40,8	0,5	1,23
0,2015	Абсолютный этанол	60	32,25	29,3	90,9
Калиевая соль					
0,2460	»	60	23,30	22,15**	95,0

\* Титрование проводилось тотчас же после растворения.

\*\* Раствор брома в спирте 0,1 N; титрование проводилось в присутствии хлорного железа.

неполярном растворителе — бензоле, и имеет промежуточные значения растворителей средней полярности, как диоксан, пиридин или смеси диоксана с этанолом. Эти результаты соответствуют именно тем, которые

Таблица 2

## Титрование изо-9-нитрофлуорена в спиртовом растворе в различных промежутках времени после растворения

9-нитро- флуорена в г	Количество		Количество 0,2 N раствора тиосульфа- та в мл		Содержа- ние изо- формы в %
	растворителя в мл	Промежуток времени после растворения в ча- сах	вычислено	найдено	
0,0270	Этанол 10	1	5,12	4,45	87
0,0270	Этанол 10	3	5,12	3,50	68,4
0,0270	Этанол 10	12	5,12	3,00	58,6
0,0270	Этанол 10	24	5,12	—	—*

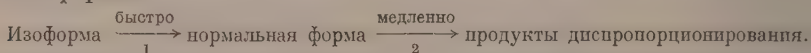
\* Проба не дает цветной реакции с хлорным железом.

не следовало ожидать в случае, если в этих растворах устанавливаются равновесия между изо- и нормальной формами, так как известно, что наиболее полярный растворитель благоприятствует образованию наиболее полярного таутомера, и наоборот [12].

Наиболее простая трактовка этих измерений заключается в том, что в растворе действительно устанавливается равновесие между этими двумя

формами, но что это равновесие непрерывно смещается в сторону нормальной формы ввиду того, что эта форма разлагается диспропорционированием по указанной выше схеме. Из данных табл. 1 следует также, что равновесие между изо- и нормальной формами устанавливается с очень большой скоростью. Только таким образом можно объяснить крайне малое содержание изоформы в диоксановом и, главным образом, в бензольном растворе. Соответствующие определения проводились в возможно коротких промежутках времени после приготовления растворов.

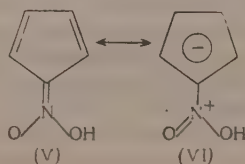
Другой вывод, который следует из проведенных измерений, заключается в том, что скорость реакции диспропорционирования нормальной формы должна быть меньше, чем скорость реакции образования этого соединения из изоформы.



Действительно, если скорость реакции 2 была бы больше скорости реакции 1 (или даже если эти реакции имели бы почти одинаковую скорость) изоформа не могла бы существовать в растворе в измеримых, иногда больших концентрациях (например в этаноле) ввиду того, что реакция 1 происходит быстро, как это было указано выше. Иными словами, если скорость реакции 1 была бы примерно равной скорости реакции 2, и изоформа превращалась бы очень скоро после ее растворения в продукты диспропорционирования.

Если эти соображения соответствуют действительности, то можно предвидеть, что в тех растворителях, в которых изоформа присутствует лишь в малом количестве, как, например, в бензоле, должны существовать короткое время после приготовления раствора значительные концентрации нормальной неустойчивой формы, которая неизвестна. Это предположение было проверено на опыте и оказалось правильным. Для этой цели был приготовлен бензольный раствор изо-9-нитрофлуорена, в котором определяли титрованием через час после приготовления 1% изоформы из первоначально внесенного количества. Раствор обрабатывался этилатом натрия, образованное изонитропроизводное растворялось в воде и полученный раствор подкислялся. Таким образом был выделен из 9-нитрофлуорена в количестве, составляющем 37% от первоначально введенного в раствор. Отсюда следует, что бензольный раствор содержит нормальную форму 9-нитрофлуорена в количестве, соответствующее по крайней мере 35% от первоначально взятого количества изоформы. После 24 час. бензольный раствор, приготовленный и обработанный, как указано выше, содержал только продукты диспропорционирования (II и IV).

Из этих опытов следует, что у 9-нитрофлуорена изоформа в кристаллическом состоянии термодинамически более устойчива, чем нормальная форма. В отличие от всех прочих известных нитропроизводных углеводородов, у которых устойчивой является нормальная форма [12]. В растворе устанавливается равновесие между изо- и нормальной формами, причем последняя разлагается с меньшей скоростью, чем скорость установления равновесия, но все же довольно быстро для того, чтобы невозможно было ее выделить. Большая неустойчивость изоформы по отношению к нормальной определяется тем, что в первой распределение электронов происходит преимущественно согласно дипольной структуре (VI):



Сделаны также попытки применить бромометрическое титрование к нитроциклопентадиену [13] и 1-нитроиндену [14], соли которых описаны в литературе. В обоих случаях растворы нитропроизводных в свободном состоянии оказались слишком неустойчивыми для проведения бромометрических определений.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Определение содержания изонитропроизводного

Работа велась по методу Мейера [15] следующим образом: в свежеприготовленный и немедленно охлажденный до  $-5^\circ$  раствор изонитропроизводного вводился примерно 10%-ный спиртовой раствор брома до появления постоянной желтой окраски. Окрашенный раствор обрабатывался немедленно 10%-ным спиртовым раствором диклогексена до обесцвечивания и затем раствором йодистого калия. Все эти операции продолжались не более 30 сек. Выделенный йод титровался стандартным раствором тиоульфата натрия в присутствии крахмала. Результаты этих определений представлены в табл. 1.

Мы применили также метод прямого титрования изонитропроизводного спиртовым раствором брома 0,1 *N* в присутствии хлорного железа (последнее определение в табл. 1). Результаты этого определения мало отличаются от данных косвенного метода. Результаты определений представлены в табл. 1 и 2.

### Изомеризация и диспропорционирование изо-9-нитрофлуорена в бензольном растворе

а) 0,2132 г изо-9-нитрофлуорена растворялись в 60 мл абсолютного бензола. Спустя час смесь обрабатывалась раствором этиоксида натрия (из 0,05 г натрия и 5 мл абсолютного этанола). Гомогенный раствор яркого желтого цвета экстрагировался водой. Водный экстракт подкислялся, осадок изо-9-нитрофлуорена фильтровался, промывался водой и высушивался в вакууме над пятиокисью фосфора до постоянного веса. Получается таким образом 0,0800 г изонитрофлуорена, что соответствует 37% от первоначально взятого количества. Для идентичности выделенный изонитрофлуорен был превращен по Неницеску и Исаческу [9], в 9-йод-9-нитрофлуорен с т. п.  $86^\circ$ .

б) 3,0 г изо-9-нитрофлуорена растворялись в 900 мл абсолютного бензола, и раствор оставляли в течение 24 час. при комнатной температуре. Растворитель удаляли в вакууме при  $30-35^\circ$ . Остаток извлекали 20%-ным раствором едкого кали и фильтровали. Кристаллизованный осадок, высушенный и промытый бензолом, имеет т. пл.  $175^\circ$  (1,2-динитро-1,2-дифениленэтан). Щелочный фильтрат выделяет при подкислении белые кристаллы флуореноноксима с т. пл. в  $187^\circ$ , смешанная точка плавления подлинным флуореноноксимом  $188-190^\circ$ .

## ВЫВОДЫ

1. Проведена серия бромометрических титрований растворов изо-9-нитрофлуорена в этаноле, диоксане и бензоле.
2. В кристаллическом виде изоформа термодинамически более устойчива, чем нормальная форма; в растворе устанавливаются равновесия, в которых содержание нормальной формы тем больше, чем менее полярен растворитель. Нормальная форма 9-нитрофлуорена не может быть выделена, так как она диспропорционируется с образованием 1,2-динитро-1,2-дифениленэтана и флуореноноксима. Эта реакция происходит меньшей скоростью, чем реакция образования нормальной формы из изоформы. Следовательно, в растворе существуют временно значительные

концентрации нормальной формы, которые были выявлены химическим путем.

3. Большая устойчивость изоформы 9-нитрофлуорена определяется склонностью циклопентадиенового кольца к образованию ароматического секстета путем оттягивания пары электронов от нитрогруппы.

Отдел химических исследований  
Академии Румынской Народной Республики

Поступило  
9.V.1958

#### ЛИТЕРАТУРА

1. F. R. Gross, C. K. Ingold, J. Chem. Soc. 1928, 1268.
2. G. W. Wheland, D. E. Mann, J. Chem. Phys. 17, 264 (1949); E. D. Bergmann, E. Fischer, Bull. Soc. chim. France, 1684 (1950).
3. D. Lloyd, J. S. Snezum, Chemistry and Industry, 1221 (1955).
4. F. Ramirez, S. Levy, J. Organ. Chem. 21, 488 (1956).
5. W. v. E. Doering, C. H. DePuy, J. Amer. Chem. Soc. 75, 5955 (1953).
6. C. F. H. Allen, J. A. Van Allan, J. Amer. Chem. Soc. 72, 5165 (1950).
7. C. K. Ingold, J. A. Jessop, J. Chem. Soc. 1930, 713.
8. L. Horner, E. Lingnau, Liebigs Ann. Chem. 591, 23 (1955).
9. C. D. Nenitzescu, D. A. Isăcescu, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 63, 2484 (1930).
10. W. Wislicenus, M. Waldmüller, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41, 3334 (1908).
11. C. K. Ingold, Structure and Mechanism in Organic Chemistry, Cornell University Press, N. Y., 1953, cp. 535.
12. D. Turnbull, S. H. Maron, J. Amer. Chem. Soc. 65, 212 (1943).
13. J. Thiele, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33, 670 (1900).
14. W. Wislicenus, K. Pfeilsticker, Liebigs Ann. Chem. 436, 36 (1924).
15. K. H. Meyer, P. Kappelmeyer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44, 278 (1911); K. H. Meyer, там же, 45, 2843 (1912).
16. K. H. Meyer, P. Wertheimer, Ber. Dtsch. Chem. Soc. 47, 2374 (1914).



И. Н. НАЗАРОВ и С. И. ЗАВЬЯЛОВ

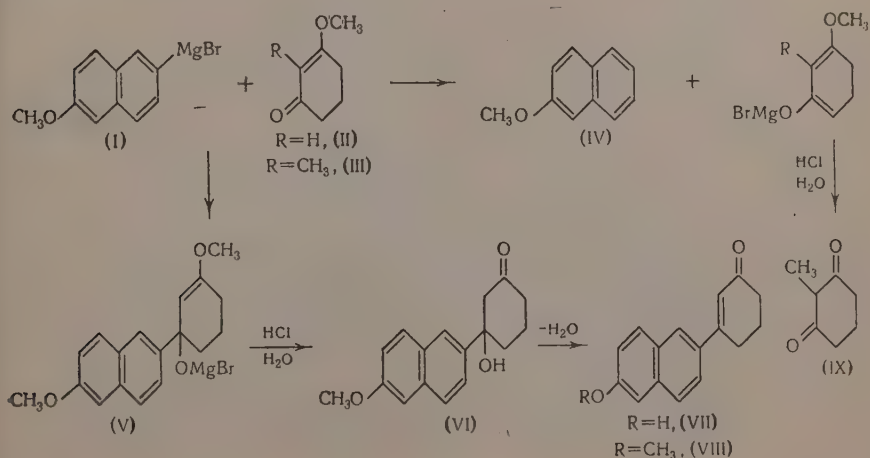
# СИНТЕЗ СТЕРОИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И РОДСТВЕННЫХ ИМ ВЕЩЕСТВ

## СООБЩЕНИЕ 40. СИНТЕЗ СТЕРОИДНЫХ АНАЛОГОВ, НЕ СОДЕРЖАЩИХ КОЛЬЦА В ИЛИ С

В предыдущих сообщениях [1—3] нами был описан синтез ряда ароматических соединений, структурно родственных эстрону и дойзинолевой кислоте с «вырезанными» кольцами В или С. В продолжение этих исследований в настоящей работе нами получены некоторые другие модельные стероидные аналоги, не содержащие колец В и С и относящиеся к производным нафталина и бифенила.

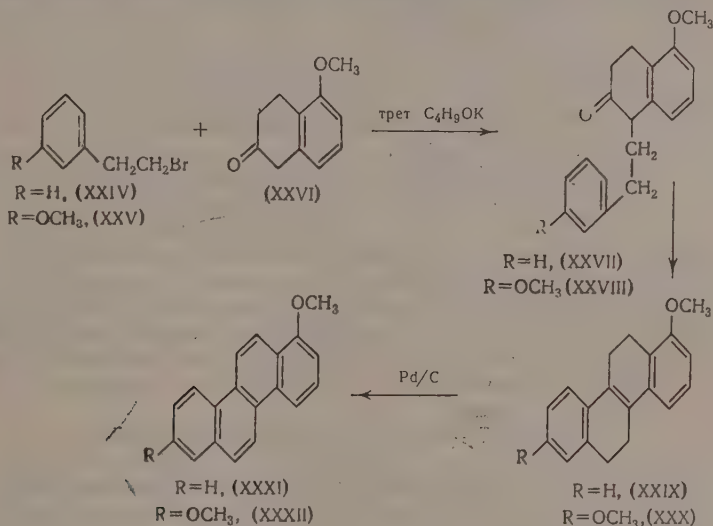
При взаимодействии 2-магнийбром-6-метоксинафталина (I) с энольным эфиром дигидрорезорцина (II) и последующем гидролизе продукта реакции (V) разбавленной соляной кислотой, образуется с выходом 7% трициклический метоксикетон (VIII), полученный ранее другим методом [4]. Реакция протекает через промежуточное образование кетоспирта (VI), который легко дегидратируется в условиях кислого гидролиза энольного эфира (V). Низкий выход трициклического кетона (VIII) объясняется конкурирующей реакцией 2-магнийбром-6-метоксинафталина с энольным эфиром дигидрорезорцина (II), что подтверждается образованием значительных количеств неролина (IV). Эта побочная реакция преобладает при взаимодействии 2-магнийбром-6-метоксинафталина с энольным эфиром 2-метил-дигидрорезорцина (III), так как в этом случае нам удалось выделить из реакционной смеси лишь неролин и 2-метилдигидрорезорцин (IX).

При непродолжительном кипячении в ксилоле с хлористым алюминием трициклический кетон (VIII) подвергается деметилированию с образованием кетофенола (VII), представляющего собой модельный аналог гомо-эквиленина.





5-Метокситетралон-2 (XXVI), доступный метод получения которого был описан в литературе несколько лет назад [6], может быть также использован в качестве исходного продукта в синтезе некоторых стероидных соединений и их аналогов. Нами найдено, что калиевое производное 5-метокситетралона-2 при нагревании с 2-фенил-1-бромэтаном (XXIV) и 2-(*m*-метоксифенил)-1-бромэтаном (XXV) в трет. бутиловом спирте легко дает соответствующие трициклические кетоны (XXVII) и (XXVIII), которые можно рассматривать как стероидные аналоги, не содержащие кольца В. Эти трициклические кетоны при нагревании с полифосфорной кислотой при 60—70° подвергаются циклизации с образованием хризеновых производных (XXIX) и (XXX), которые при дегидрировании посредством палладия на угле довольно гладко превращаются в известные 1-метоксихризен (XXXI) и 1,8-диметоксихризен (XXXII)\*.



По литературным данным [4], аналог гомоэквиленина (VII) обладает эстрогенным действием в дозе 500 γ. При испытании на кастрированных мышах в дозах до 6 мг кетоны (XI), (XVII), (XXI), (XXII) и (XXIII) не проявили эстрогенной активности.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ \*\*

**Взаимодействие 2-магнийбром-6-метоксинафталина с энольным эфиром дигидрорезорцина.** К реактиву Гриньяра, приготовленному из 1,3 г (0,05г-атом) магния и 12 г (0,05 мол) 2-бром-6-метоксинафталина (т. пл. 104—105°) [8] в смеси 20 мл бензола и 15 мл эфира, при охлаждении ледяной водой и перемешивании прибавляли 6,3 г (0,05 мол) метилового эфира дигидрорезорцина (II) с т. кип. 123—124° (19 мм) [9] в 15 мл эфира. После стояния в течение 2—3 час. при комнатной температуре реакционную смесь разлагали льдом и разбавленной соляной кислотой и затем нагревали при 50—60° в течение 1 часа. Эфирно-бензольный слой промывали разбавленной щелочью и после удаления растворителей остаток перегоняли в вакууме. Получено 2,4 г неролина (IV) с т. пл. 70—71° и 1,8 г масла с т. кип. 210—250° (1 мм), из которого выделено 0,9 г (7%)

\* Эти превращения описаны также в статье Коллинза и Смита [7], появившейся при подготовке настоящей работы к печати.

\*\* При участии Л. Ф. Кудрявцевой.

трициклического метоксикетона (VIII) с т. пл. 137—138° (из метанола)

Найдено %: С 80,57; 80,72; Н 6,43; 6,44  
 $C_{17}H_{16}O_2$  · Вычислено %: С 80,9 Н 6,3

Оксим плавится при 182—183° (из спирта).

При деметилировании посредством хлористого алюминия в кипящем ксилоле метоксикетон (VIII) дает с выходом ~50% трициклический кетофенол (VII) с т. пл. 211—213° (из спирта). Для метоксикетона (VIII) его оксима и кетофенола (VII) в литературе [4] приведены температуры плавления соответственно 138—141, 171—172 и 215°.

**Взаимодействие 2-магнийбром-метоксинафталина с энольным эфиром 2-метилдигидрорезорцина.** Реакцию проводили, как указано выше. Из 12 г (0,05 мол) 2-бром-6-метоксинафталина, 1,3 г (0,05 г-атом) магния и 7 г (0,05 мол) метилового эфира 2-метилдигидрорезорцина (III) с т. кип. 98—99° (3 мм) [10] получено 3,5 г неролина (IV), 3,2 г 2-метилдигидрорезорцина (IX) и 0,5 г масла с т. кип. 180—230° (1 мм), которое не удается закристаллизовать. Аналогичные результаты получены и при более длительном проведении реакции.

**Взаимодействие *p*-магнийброманизола с энольным эфиром дигидрорезорцина.** К реактиву Гриньяра, приготовленному из 7,5 г (0,04 мол) *p*-броманизола и 1 г (0,04 г-атом) магния в 20 мл эфира, при охлаждении ледяной водой и перемешивании прибавляли 2,5 г (0,02 мол) метилового эфира дигидрорезорцина (II) в 15 мл эфира. После стояния в течение 2—3 час. при комнатной температуре смесь разлагали льдом и разбавленной соляной кислотой и нагревали 1 час при 50—60°. Эфирный слой упаривали, и остаток перегоняли в вакууме. Получено 1,6 г 2-(*p*-метоксифенил)- $\Delta^1$ -циклогексен-6-она (XII) с т. кип. 180—185° (2 мм); т. пл. 85—86° (из водного спирта).

Семикарбазон плавится при 216—218°. При деметилировании посредством хлористого алюминия в кипящем ксилоле метоксикетон (XII) образует с выходом ~50% 2-(*p*-оксифенил)- $\Delta^1$ -циклогексен-6-он (XI) с т. пл. 157—159° (из водного спирта). Для метоксикетона (XII), его семикарбазона и деметилированного производного (XI) в литературе [5] приведены температуры плавления соответственно 84—85, 218—219 и 159—161,5°.

**Дегидрирование метоксикетона (XVIII).** Смесь 2,2 г метоксикетона (XVIII) (т. пл. 68—69°) [3] и 1 г серы нагревали при 200—210° в течение 15 мин. Охлажденную смесь растворяли в горячем метаноле и после фильтрования смешивали с метанольным раствором уксуснокислого семикарбазиды в избытке. При стоянии выпадает 1,5 г семикарбазона трициклического метоксикетона (XX), который плавится с разложением при 246—247°

Найдено %: N 12,58; 12,65  
 $C_{16}H_{21}O_2N_3$  · Вычислено %: N 13,0

Полученный семикарбазон нагревали 30 мин. с 10 мл 20%-ной соляной кислоты. Выделено 0,8 г (36%) трициклического метоксикетона (XX) с т. пл. 88—89° (из н. гептана) [3].

**Деметилирование метоксикетона (XX).** 0,8 г метоксикетона (XX) и 2 г хлористого алюминия в 10 мл сухого ксилола кипятили при перемешивании 5 мин. Охлажденную смесь обрабатывали льдом и разбавленной соляной кислотой. Выпавший фенол растворяли в горячей разбавленной щелочи и вновь высаживали соляной кислотой. Получено 0,4 г (53%) трициклического кетофенола (XXII) с т. пл. 165—167° (из водного метанола)

Найдено %: С 80,71; 80,63; Н 6,28; 6,35  
 $C_{17}H_{16}O_2$  · Вычислено %: С 80,9; Н 6,3



**Ацелирование 6-(*p*-оксифенил)тетралона-1.** 1 г 6-(*p*-оксифенил)тетралона-1 (XXI) (т. пл. 214—215°) [1] кипятили 30 мин. с 5 мл уксусного ангидрида. После отгонки в вакууме уксусной кислоты и избытка уксусного ангидрида к остатку добавляли эфир, и выпавший осадок отфильтровывали. Получено 0,8 г (67%) 6-(*p*-ацетоксифенил)тетралона-1 (XXIII) с т. пл. 138—139° (из смеси бензола и изookтана)

Найдено %: С 76,91; 76,98; Н 5,52; 5,61  
 $C_8H_{16}O_3$ ·Вычислено %: С 77,2; Н 5,7

**Взаимодействие калиевого производного 5-метокситетралона-2 с 2-фенил-1-бромэтаном.** К раствору калиевого производного 5-метокситетралона-2, приготовленному из 3,6 г 5-метокситетралона-2 (XXVI) [т. кип. 123—125° (1 мм),  $n_D^{20}$  1,5610] [6], 0,8 г калия в 15 мл трет. бутилового спирта, при перемешивании прибавляли 5 г 2-фенил-1-бромэтана (XXIV) [т. кип. 84—86° (8 мм);  $n_D^{20}$  1,5570] [11]. Смесь нагревали в атмосфере азота на кипящей водяной бане в течение 1 часа. После отгонки в вакууме трет. бутилового спирта остаток обрабатывали водой и экстрагировали хлороформом. Получено 2,9 г (51%) 1-(β-фенилэтил)-5-метокситетралона-2 (XXVII) с т. кип. 205—220° (1 мм);  $n_D^{20}$  1,5840

Найдено %: С 81,30; 81,38; Н 7,17; 7,18  
 $C_{19}H_{20}O_2$ ·Вычислено %: С 81,4; Н 7,15

**Взаимодействие калиевого производного 5-метокситетралона-2 с 2-(*m*-метоксифенил)-1-бромэтаном.** Реакция проводилась, как указано выше. Из 12 г 5-метокситетралона-2, 2,4 г металлического калия и 12 г 2-(*m*-метоксифенил)-1-бромэтана (XXV) с т. кип. 130—142° (9 мм) [12] в 100 мл трет. бутилового спирта получено 9 г (43%) 1-(*m*-метоксифенилэтил)-5-метокситетралона-2 (XXVIII) с т. кип. 210—225° (1 мм);  $n_D^{20}$  1,5871

Найдено %: С 77,76; 77,71; Н 7,28; 7,15  
 $C_{20}H_{22}O_3$ ·Вычислено %: С 77,4; Н 7,1

**Циклизация 1-(β-фенилэтил)-5-метокситетралона-2.** 4 г 1-(β-фенилэтил)-5-метокситетралона-2 (XXVII) и 40 г полифосфорной кислоты (30 г фосфорной кислоты и 10 г фосфорного ангидрида) нагревали при 60—70° в течение 5 час. Охлажденную смесь обрабатывали содовым раствором и экстрагировали хлороформом. Получено 2,6 г продукта циклизации (XXIX) с т. кип. 210—220° (1 мм);  $n_D^{20}$  1,6492]

Найдено %: С 86,20; 86,11; Н 6,79; 6,84  
 $C_{19}H_{18}O$ ·Вычислено %: С 87,0; Н 6,7

**Циклизация 1-(*m*-метоксифенилэтил)-5-метокситетралона-2.** Реакция проводилась, как указано выше. Из 3 г 1-(*m*-метоксифенилэтил)-5-метокситетралона-2 (XXVIII) получено 0,6 г продукта циклизации (XXX) с т. пл. 121—122° (из н. гептана)

Найдено %: С 81,67; 81,63; Н 6,47; 6,54  
 $C_{20}H_{20}O_2$ ·Вычислено %: С 82,0; Н 6,7

**Получение 1-метоксихризена.** 1 г вышеописанного продукта циклизации 1-(β-фенилэтил)-5-метокситетралона-2 (XXIX) и 0,5 г 10%-ного палладия на угле нагревали 15 мин. при 250—260°. Охлажденную смесь экстрагировали горячим хлороформом. После удаления растворителя кристаллический остаток промывали метанолом. Получено 0,4 г 1-метоксихризена (XXXI) с т. пл. 176—178° (из смеси бензола и петролейного эфира)

Найдено %: С 88,11; 88,25; Н 5,45; 5,53  
 $C_{19}H_{14}O$ ·Вычислено %: С 88,4; Н 5,4

2,7-Динитроантрахиноновое производное плавится при 284—285° (из ксилола).

Для 1-метоксихризена и его 2,7-динитроантрахинонового производного в литературе [13] приведены температуры плавления соответственно 167—168 и 283—284°.

**Получение 1,8-диметоксихризена.** 2 г неочищенного продукта циклизации 1-(*m*-метоксифенил)этил-5-метокситетралона-2 (XXX) и 0,5 г 10%-ного палладия на угле нагревали в течение 20 мин. при 230—240°. Охлажденную смесь экстрагировали хлороформом и после удаления растворителя твердый остаток промывали эфиром. Получено 0,8 г 1,8-диметоксихризена (XXXII) с т. пл. 196—198° (из смеси бензола и петролейного эфира)

Найдено %: С 82,89; 82,96; Н 5,69; 5,82  
 $C_{20}H_{16}O_2$  Вычислено %: С 83,3; Н 5,6

Для 1,8-диметоксихризена в литературе [14] приведена т. пл. 198—200°.

В заключение выражаем благодарность И. А. Ескину за проведение испытаний на эстрогенную активность описанных в настоящей статье препаратов.

### ВЫВОДЫ

1. При взаимодействии 2-магнийбром-6-метоксинафталина (I) с метиловым эфиром дигидрорезорцина (II) получен с выходом 7% непредельный бициклический кетон (VIII), который при деметилировании дает модельный аналог гомоэквиленина (VII).

2. Реакция *p*-магнийброманизола (X) с метиловым эфиром дигидрорезорцина (II) привела к образованию 2-(*p*-метоксифенил)- $\Delta^1$ -циклогексен-6-она (XII) с выходом 40%.

3. Деметилированием 6-(*p*-метокси-*o*-метилфенил)-тетралона-1 (XX) посредством хлористого алюминия в кипящем ксилоле получен 6-(*p*-окси-*o*-метилфенил)-тетралон-1 (XIX).

4. Кипячением с уксусным ангидридом 6-(*p*-оксифенил)-тетралон-1 (XXI) превращен в 6-(*p*-ацетоксифенил)тетралон-1 (XXIII).

5. При действии казевого производного 5-метокситетралона-2 (XXVI) на 2-фенил-1-бромэтан (XXIV) и 2-(*m*-метоксифенил)-1-бромэтан (XXV) выделены соответствующие трициклические кетоны (XXVII) и (XXVIII), которые при циклизации посредством полифосфорной кислоты и последующем дегидрировании с палладием на угле дают 1-метоксихризен (XXXI) и 1,8-диметоксихризен (XXXII).

Институт органической химии  
 им. Н. Д. Зелинского  
 Академии наук СССР

Поступило  
 28.II.1957

### ЛИТЕРАТУРА

- И. Н. Назаров и С. И. Завьялов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1956, 569.
- И. Н. Назаров и С. И. Завьялов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1956, 1452.
- И. Н. Назаров и С. И. Завьялов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1957, 207.
- F. C. Novello, M. E. Christy, J. Amer. Chem. Soc. 75, 5431 (1953).
- F. C. Novello, M. E. Christy, J. M. Sprague, J. Amer. Chem. Soc. 75, 1330 (1953).
- J. W. Cornforth, R. Robinson, J. Chem. Soc. 1949, 1861.
- J. F. Collins, H. Smith, J. Chem. Soc., 1956, 4309.
- K. Freis, K. Schimmel-Smidt, Ber., 58, 2835 (1925).
- M. Bornstein, R. Pappo, J. Szmuszkowicz, Bull. Research Council Israel, 2, 273—275 (1952).
- И. Н. Назаров и С. И. Завьялов, Ж. общ. химии, 23, 1703 (1953).
- J. F. Norris, M. Watt, R. Thomas, J. Amer. Chem. Soc. 38, 1078 (1916).
- W. E. Bachmann, D. G. Thomas, J. Amer. Chem. Soc. 64, 95 (1942).
- I. W. Cook, R. Schoental, J. Chem. Soc. 1945, 291.
- W. S. Johnson и comp., J. Amer. Chem. Soc., 74, 2832 (1952).

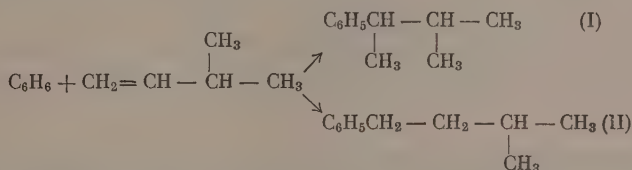
Н. И. ШУЙКИН, Н. А. ПОЗДНЯК и Ю. П. ЕГОРОВ


# КАТАЛИТИЧЕСКОЕ АЛКИЛИРОВАНИЕ БЕНЗОЛА АЛКЕНАМИ В ПАРОВОЙ ФАЗЕ

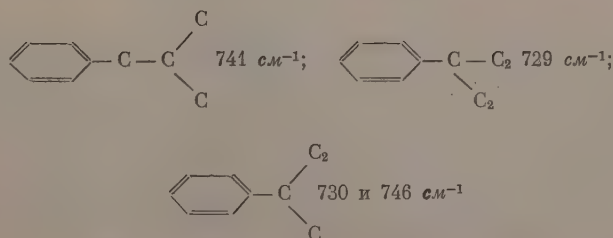
## СООБЩЕНИЕ 2. АЛКИЛИРОВАНИЕ БЕНЗОЛА 3-МЕТИЛБУТЕНОМ-1

Исследование реакции алкилирования бензола 3-метилбутеном-1 является продолжением наших работ в области алкилирования бензола в контакте с хлористым цинком, нанесенным на окись алюминия [1—3]. Эта реакция изучалась при давлениях от 20 до 50 *атм* и температурах от 200 до 350° различными молярными отношениями бензола к алкену. В проведенных нами опытах выход алкилата достигал 18,6% в расчете на введенный в реакцию бензол и 74,0% в расчете на 3-метилбутен-1. Алкилат состоял на 86% из 2-метил-2-фенилбутана с т. кип. 189—189,5° и 10—15% из фракции с температурой кипения выше 210°.

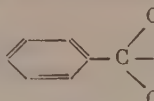
При алкилировании бензола 3-метилбутеном-1 можно было ожидать образования двух амилбензолов. 2-метил-3-фенилбутана (I) и некоторого количества 2-метил-4-фенилбутана (II):



Из полученного нами катализата был выделен амилбензол с т. кип. 189—189,5°;  $n_D^{20}$  1,4929 и  $d_4^{20}$  0,8736. Однако по константам это вещество близко не к (I) и (II), а к 2-метил-2-фенилбутану, для которого в литературе [4] приводятся следующие свойства: т. кип. 189—191°;  $n_D^{20}$  1,4920 и  $d_4^{20}$  0,8737. Для уточнения этого вопроса мы обратились к спектрам комбинационного рассеяния. Известно [5], что для соединений типа -R спектр комбинационного рассеяния характеризуется частотами 621, 1000 и 1031  $\text{см}^{-1}$ . При наличии простых разветвлений в R появляются дополнительно одна (реже две) линии в области 720—770  $\text{см}^{-1}$ , например:

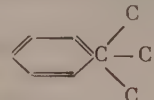


Интенсивность этих линий слабее или одного порядка с интенсивностью линий  $621\text{ см}^{-1}$ . Кроме того, известно [6], что в алканах четвертичный углеродный атом проявляет себя интенсивной симметричной частотой в области  $700\text{—}750\text{ см}^{-1}$ , которая снижается до  $680\text{—}700\text{ см}^{-1}$  при наличии находящегося рядом второго четвертичного или третичного атома углерода. Оказывается это справедливо и для ароматических углеводородов.

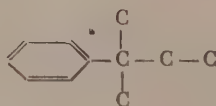
Так, в соединении  наблюдается очень яркая линия  $705\text{ см}^{-1}$ ,

которая интенсивнее линии в области  $620\text{ см}^{-1}$  в четыре раза [6].

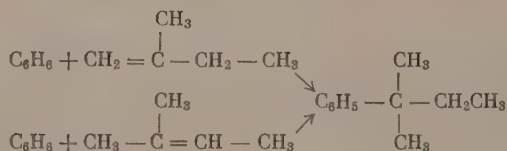
В спектре комбинационного рассеяния полученного нами углеводорода наблюдались линии: (в  $\text{см}^{-1}$ ) 245 (2ш), 307 (1ш), 335 (1), 480 (1ш), 529(5), 577(1), 622(5), 681(1), 700(8), 724(2), 764(6), 777(0), 835(3ш), 900(4), 1000(10), 1031(8), 1060 (2), 1085 (3ш), 1115 (3ш), 1136 (4), 1195 (3), 1202 (3), 1232 (1), 1302 (2ш), 1325 (1), 1438 (2ш), 1460(6ш), 1580 (3), 1603 (6), 2870 (5ш), 2902 (4), 2935(4), 2968 (5ш), 3049 (8), 3062 (8).

Принимая во внимание высказанное выше и сопоставляя полученный спектр со спектром , интенсивные частоты которого (522,

$615, 702, 836, 1000, 1030, 1113, 1194, 1600\text{ см}^{-1}$ ) близки к частотам нашего углеводорода (включая характерную частоту  $702\text{ см}^{-1}$ ), мы можем утверждать строение полученного амилбензола, как 2-метил-2-фенилбутана:



Таким образом, можно считать доказанным, что основным продуктом алкилирования бензола 3-метилбутеном-1 в принятых нами условиях является 2-метил-2-фенилбутан. Образование этого углеводорода может происходить при алкилировании бензола 2-метилбутеном-1 и 2-метилбутеном-2.

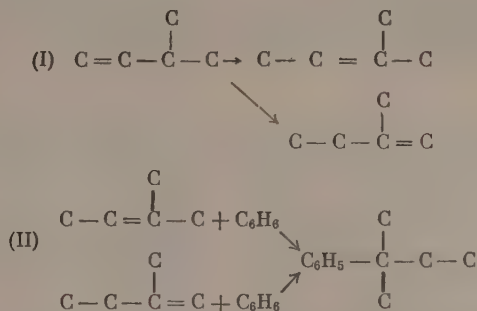


Следовательно, для получения 2-метил-2-фенилбутана должна произойти изомеризация 3-метилбутена-1 в 2-метилбутен-1 или 2-метилбутен-2. В катализаторах, кроме 2-метил-2-фенилбутана, нами установлено присутствие изопентана, 2-метилбутена-1 и 2-метилбутена-2 и неопределенного углеводорода состава  $\text{C}_{10}$  (по-видимому, димеры амиленов). Изопентан, вероятно, образуется в результате перераспределения водорода в амиленах.

На основании полученных экспериментальных данных можно предположить следующую схему реакций, идущих при алкилировании бензола



3-метилбутеном-1 в контакте с хлористым цинком, нанесенным на окись алюминия:



### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3-Метилбутен-1 был получен дегидратацией чистого изоамилового спирта над окисью алюминия при 280° и тщательной ректификации катализата на колонке эффективностью в 70 теоретических тарелок. Он выкипал в пределах 20—22° (755 мм) и имел  $n_D^{20}$  1,3640 и  $d_4^{20}$  0,6268. Эти константы близки к приводимым для этого углеводорода в литературе [4]: т. кип. 20,06°;  $n_D^{20}$  1,3643;  $d_4^{20}$  0,6272. Анализ снятием спектра комбинационного рассеяния показал достаточную чистоту (98 %) полученного нами 3-метилбутена-1.

Каталитическое алкилирование бензола 3-метилбутеном-1 проводилось на установке проточного типа в атмосфере азота, который подавался со скоростью 30 мл/мин. Смесь 78 г (1 мол) бензола и алкена (разные количества, см. ниже) пропускалась с объемной скоростью 0,5 час<sup>-1</sup>. Катализат поступал в приемник, охлаждаемый ледяной водой. Выходящий газ проходил через змеевиковую ловушку, охлаждаемую сухим льдом,

Таблица 1

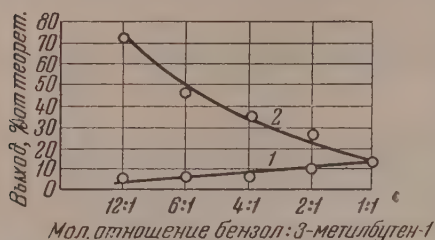
Алкилирование бензола при различных молярных отношениях бензола к алкену

№ опыта	Колич. взятого алкена в г	Молярное отношение бензола к алкену	Выход катализата в г	Результаты разгонки катализата в г						
				22—40°	40—70°	70—81°	81—180°	выше 180°		
								колич. в г	выход в % от теорет. на взятый	
									бензол	алкен
1	5,8	12:1	81,4	4,0	1,0	65,0	4,0	6,1	9,0	73,0
2	11,6	6:1	85,0	3,5	1,3	65,5	2,0	6,4	9,5	38,6
3	17,5	4:1	83,0	1,2	1,3	62,4	3,0	6,7	10,0	27,0
4	35,0	2:1	101,2	10,5	1,2	65,0	6,5	11,3	16,5	22,3
5*	35,0	2:1	101,3	8,0	1,3	63,1	7,0	10,9	16,0	21,6
6	70,0	1:1	143,0	35,0	6,1	68,3	3,5	14,9	22,0	14,9

\* Опыт проведен при объемной скорости 0,25 час<sup>-1</sup>.

и собирался в газометр. В каждом опыте собиралось от 3,5 до 4,5 л газа, который состоял на 85—90 % из азота и на 8—15 % из углеводородов. Содержимое ловушки присоединялось к основному катализату, который подвергался ректификации. Фракции, выкипающие до 81°, отгонялись на колонке эффективностью в 70 теоретических тарелок, а фракции, кипящие выше 81°, — на колонке эффективностью в 20 теоретических тарелок.

В табл. 1—3 приводятся суммарные результаты разгонки катализата. Результаты опытов, проведенных с различными молярными соотношениями бензола к алкену, помещены в табл. 1 и представлены на фиг. 1. Опыты проводились при 250°, давлении 20 атм при объемной скорости 0,5 час<sup>-1</sup>. Из кривой фиг. 1 видно, что с повышением содержания алкена, введенного



Влияние молярных соотношений бензола к алкену на выход алкилата: 1 — выход алкилата от теоретического при расчете на введенный в реакцию бензол; 2 — выход алкилата от теоретического при расчете на введенный в реакцию алкен

но, что с повышением давления выход алкилата повышается. Подобная закономерность наблюдается и при повышении температуры от 230 до 350° (табл. 3).

В наших опытах выход алкилата достигал 74% при расчете на алкен и 18,6% — на бензол (табл. 3, опыт № 3). Соединенные фракции, выделенные из катализаторов опытов, проведенных при 40 атм и 350°, подвергались дополнительному исследованию. Амиленовая фракция с т. кип. 22—40°

в реакцию, выход алкилата в расчете на алкен понижается, выход же на бензол растет. При уменьшении объемной скорости до 0,25 час<sup>-1</sup> выход алкилата не изменяется (табл. 1, опыт № 5). С повышением содержания алкена в исходной смеси увеличивается количество пентанамиленовой фракции с т. кип. 22—40° и промежуточной фракции с пределами выкипания 81—180° в катализате (табл. 1). Влияние давления было прослежено в опытах при 250° и молярных соотношениях бензола к алкену 4:1 и 6:1. Из результатов, приведенных в табл. 2, вид-

Таблица 2

## Алкилирование бензола при различных давлениях

№ опыта	Давление в атм	Молярное отношение бензола к алкену	Выход катализата в г	Результаты разгонки катализата в г						
				22—40°	40—79°	79—81°	81—180°	выше 180°		
								колич. в г	выход в % от теорет. на взятый	
									бензол	алкен
1	20	4:1	83,5	1,2	1,3	62,4	3,0	10,0	6,7	27,0
2	40	4:1	88,3	2,5	1,7	60,5	4,2	16,5	11,3	44,6
3	50	4:1	88,0	2,5	1,6	61,3	3,0	18,5	12,5	50,0
4	10	6:1	87,3	2,0	1,2	66,0	2,3	8,5	6,0	35,0
5	20	6:1	85,5	3,5	1,3	65,5	2,0	9,5	6,4	38,6
6	30	6:1	85,1	1,5	1,3	65,0	1,0	14,0	9,5	57,3
7	40	6:1	86,0	1,2	1,1	64,5	1,5	15,0	10,1	61,0

в количестве 65 г разгонялась на колонке эффективностью в 70 теоретических тарелок. Результаты разгонки сведены в табл. 4.

Результаты анализа при помощи спектров комбинационного рассеяния показали, что фракции с т. кип. 22—25° и 25—28° состояли из неизмененного 3-метилбутена-1 (70 и 30%) и изопентана (30 и 70% соответственно). Фракция с т. кип. 28—40° представляла собой смесь изопентана (10%), 3-метилбутена-1 (20%), 2-метилбутена-1 (30%) и 2-метилбутена-2 (~40%). Фракция с т. кип. 40—79° имела  $n_D^{20}$  1,4750 и, по видимому, состояла из бензола и амиленов. Фракция с т. кип. 79—81° имела  $d_4^{20}$  1,5000 и представляла собой не вошедший в реакцию бензол.

Из 45 г соединенных фракций с т. кип. 81—180° при повторной разгонке при 756 мм на колонке в 20 теоретических тарелок было выделено 15,1 г фракции с т. кип. 145—157°;  $n_D^{20}$  1,4240;  $d_4^{20}$  0,7550; йодным числом 193 и 10,0 г фракции с т. кип. 157—162°;  $n_D^{20}$  1,4400;  $d_4^{20}$  0,7832

Таблица 3

Алкилирование бензола при различных температурах и давлении 40 атм

№ опыта	Температура в °С	Молярное отношение бензола к алкену	Выход катализатора в г	Результаты разгонки кагализата в г						
				22—40°	40—79°	79—81°	81—180°	выше 180°		
								колич. в г	выход в % от теорет. на взятый-	
									бензол	алкен
1	200	4:1	89,1	6,5	1,0	72,5	2,5	5,0	3,5	13,5
2	250	4:1	88,3	2,5	1,7	62,1	4,2	16,5	11,2	44,6
3	300	4:1	84,0	2,3	1,3	60,5	4,0	27,5	18,6	74,0
4	300	2:1	104,0	9,0	1,4	60,5	3,0	23,0	15,5	31,2
5	350	2:1	104,0	15,0	1,5	52,5	2,5	26,1	17,7	35,3
6	350	1:1	110,5	25,5	2,0	54,5	2,0	25,5	17,3	17,2
7	350	1:2	160,5	37,6	1,8	40,5	3,0	45,0	30,4	18,3

Таблица 4

Результаты разгонки соединенных фракций с т. кип. 22—40°

№ фракции	Т. кип. в °C	Количество в г	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	Содержание неуредельных по Маргшоу в %
I	22—25	9,5	1,3620	0,6270	68,5
II	25—28	25,0	1,3540	0,6268	36,0
III	28—40	25,0	1,3750	0,6540	91,6

и йодным числом 164. Судя по физико-химическим свойствам, эти фракции близки к димерам пентенов. При ректификации 75 г соединенных фракций, выкипавших в пределах 180—210°, было выделено 60 г (80%) углеводорода с т. кип. 189—189,5°;  $n_D^{20}$  1,4929 и  $d_4^{20}$  0,8736; найдено  $MR$  49,35; для  $C_{11}H_{16}$  вычислено  $MR$  49,39

Найдено %: С 89,02; 89,26; Н 10,85; 10,88  
 $C_6H_5 \cdot C_5H_{11}$ . Вычислено %: С 89,12; Н 10,88

Спектр комбинационного рассеяния подтвердил предполагаемое строение полученного изоамилбензола, как 2-метил-2-фенилбутана.

Из 25 г соединенных остатков с температурой кипения выше 210° было выделено 15,0 г фракции, выкипавшей в пределах 250—270°; она имела  $n_D^{20}$  1,5000 и  $d_4^{20}$  0,8845. На основании этих свойств можно предполагать, что в основной массе она состоит из смеси диамилбензолов.

### ВЫВОДЫ

1. Найдены оптимальные условия для алкилирования бензола 3-метилбуеном-1, при которых выход алкилата составлял 18,6% при расчете на введенный в реакцию бензол и 74% в расчете на алкен.

2. При алкилировании бензола 3-метилбутеном-1 вместо ожидаемых 2-метил-3-фенилбутана и 2-метил-4-фенилбутана образуется 2-метил-2-фенилбутан.

3. При 350° и давлении 40 атм 3-метилбутен-1 изомеризуется в 2-метилбутен-1 и 2-метилбутен-2.

Институт органической химии  
им. Н. Д. Зелинского  
Академии наук СССР

Поступило  
23.II.1957

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Шуйкин, А. Б. Кучкарев и Н. А. Поздняк, Докл. АН СССР, 92, 782 (1953).
2. Н. И. Шуйкин, А. Б. Кучкарев и Н. А. Поздняк, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1954, 904.
3. Н. И. Шуйкин и Н. А. Поздняк, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1957, 697.
4. Р. Д. Оболенцев, Физические константы углеводородов жидких топлив и масел, Гостоптехиздат, М., 1953, стр. 208, 320.
5. Г. С. Ландсберг, П. А. Бажулин и М. М. Сушинский, Основные параметры спектров комбинационного рассеяния углеводородов, Изд. АН СССР, М., 1956, стр. 277.
6. Б. И. Степанов, Ж. физ. химии 20, 917 (1946).
7. Landolt-Bornstein, Atom- und Molekular Physik, т. 1, ч. 2, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1951, стр. 498.

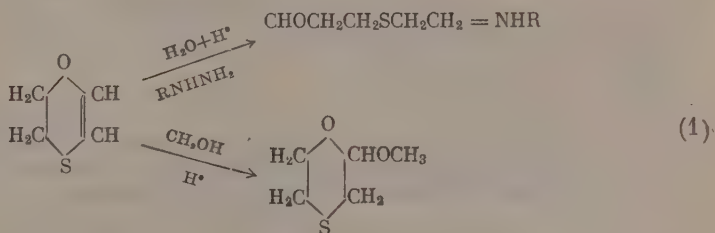


М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, Е. Н. ПРИЛЕЖАЕВА и Н. И. УВАРОВА

# СИНТЕЗ СЕРНИСТЫХ ВЕЩЕСТВ НА ОСНОВЕ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ И АЦЕТИЛЕНА

## СООБЩЕНИЕ 17. ВИНИЛОВЫЕ ЭФИРЫ МОНОТИОЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

В предыдущих работах [1, 2] было показано, что двойная связь находящаяся в  $\alpha$ ,  $\beta$ -положении к атому серы, значительно менее активна в ионных реакциях присоединения и полимеризации, нежели такая же связь, находящаяся под влиянием атома кислорода. Из литературы известно также [3,4], что в гетероциклических виниловых эфирах типа *p*-оксатиена порядок присоединения электрофильных реагентов к двойной связи в кислой среде определяется направляющим влиянием атома кислорода, а не серы. Действительно, присоединение воды и спирта осуществляется в соответствии с нижеприведенной схемой в то время, как изомерные продукты не образуются вовсе

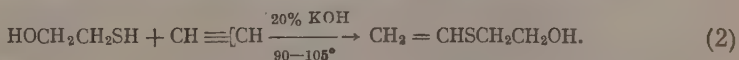


Такое различие во влиянии на двойную связь атомов кислорода и серы зависит, по мнению упомянутых выше авторов, от меньшей склонности серы по сравнению с кислородом вступать в сопряжение с двойной связью за счет своих свободных электронов:

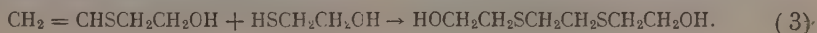


В настоящем сообщении приведены некоторые сведения о химическом поведении виниловых эфиров монотиоэтиленгликоля; полный его виниловый эфир интересен тем, что содержит в одной молекуле оба типа двойных связей — O- и S-винильные.

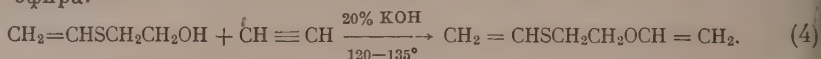
При винилировании монотиоэтиленгликоля образуется с хорошим выходом (70—75%) его S-виниловый эфир 1-винилмеркапто-2-оксиэтан, что указывает на сравнительно большую реакционную способность в этих условиях меркаптогруппы по сравнению с гидроксильной:



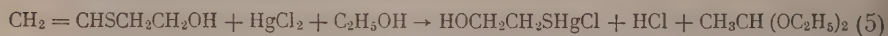
В качестве побочного продукта в небольшом количестве образуется бис- $\beta$ -оксипропилмеркапто-1,2-этан:



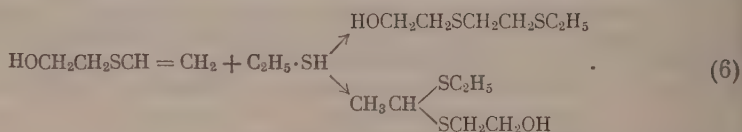
Действие ацетилен на моновиниловый эфир приводит к получению полного эфира:



Первый из полученных продуктов — 1-винилмеркапто-2-оксиэтан — в основном повторяет химические свойства незамещенных тиовиниловых эфиров; некоторое своеобразие вносит присутствие в его молекуле гидроксильной группы и отсюда — довольно хорошая растворимость его. Так, реакция с сулемой в этиловом спирте идет количественно в соответствии с обычным для тиовиниловых эфиров [5] уравнением (5), а монотиоэтиленгликоль, как было показано выше [ур-ние (3)], легко присоединяется против правила Марковникова



Однако при реакции с этилмеркаптаном, в отличие от других тиовиниловых эфиров [1, 6], образуется смесь продуктов присоединения:



Под влиянием динитрила азонизомасляной кислоты образуется полимер, имеющий, по-видимому, трехмерную структуру благодаря частичному сшиванию за счет оксигрупп, так как он не растворяется ни в одном из общепринятых растворителей.

Таблица'

Сравнительная скорость гидролиза винилэтилового эфира, винилэтилсульфида и виниловых эфиров монотиоэтиленгликоля (30—35°, 0,001—0,002 мол-винилового эфира, 10 мл 1 N  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ )

Формула эфира	Время гидролиза в часах	Количество ацетальдегида (в молях на моль эфира)	Литературная ссылка
$\text{CH}_2=\text{CHOC}_2\text{H}_5$	2	0,98; 0,97	[7]
$\text{CH}_2=\text{CHSC}_2\text{H}_5$	2	0,08; 0,09	[1]
$\text{CH}_2=\text{CHSC}_2\text{H}_4\text{OH}$	3	0,85; 0,855	Настоящая работа
$\text{CH}_2=\text{CHSCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}=\text{CH}_2$	3	1,76; 1,86	

Особенно сильно влияние гидроксильной группы сказывается на реакции гидролиза. В присутствии 1 N солянокислого гидроксилламина 1-винилмеркапто-2-оксиэтан гидролизуеться значительно быстрее других тиовиниловых эфиров, хотя и несколько медленнее, чем винилэтиловый эфир [ур-ние (7) и таблица]

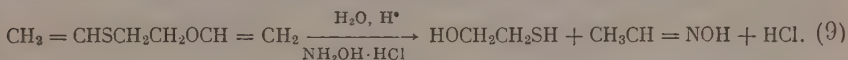


Полный виниловый эфир монотиоэтиленгликоля в зависимости от условий гидролиза реагирует с водой по-разному, в соответствии с различной реакционной способностью своих винильных групп. Так, при комнатной температуре в присутствии сильно разведенной соляной кислоты (~0,02 N) осуществляется гидролиз, главным образом, по реакционносо-

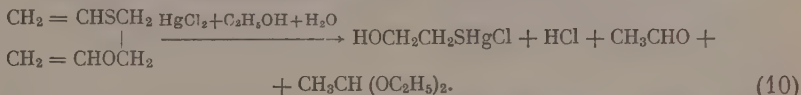
собной оксивинильной группе, а меркаптовинильная остается незатронутой



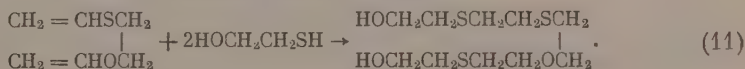
Под действием 1 *N* солянокислого гидроксиламина за 3 часа реагируют с водой почти полностью обе винильные группы (таблица)



С сулемой в водном спирте реагируют обе винильные группы: тиовинильная — по обычной схеме с образованием ртутихлорида, а оксивинильная — с гидролитическим разрывом



Наконец, моноэтиленгликоль легко присоединяется к обеим винильным группам против правила Марковникова:



## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Синтез 1-винилмеркапто-2-оксиэтана (I)

21 г (0,27 *мол*) моноэтиленгликоля, приготовленного с выходом 40% из этиленхлоргидрина [8] и 3,4 г (0,06 *мол*) КОН внесено в автоклав из нержавеющей стали, куда введено из баллона 10,4 г (0,4 *мол*) ацетилена. Реакционная смесь нагрета с перемешиванием при 95—100° в течение 1 часа. Продукты реакции растворены в серном эфире. Остаток, не растворившийся в эфире, смывает горячей водой.

Из серноэфирного экстракта после сушки над прокаленным  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и удаления эфира получено при разгонке в вакууме 20,0 г 1-винилмеркапто-2-оксиэтана (71,4% от теорет.) с т. кип. 92—93° (15 *мм*);  $n_D^{20}$  1,5217. Вещество растворимо в обычных органических растворителях и хорошо растворимо в воде.

После повторных разгонок: т. кип. 70—71° (6 *мм*);  $n_D^{20}$  1,5221;  $d_4^{20}$  1,0612; найдено *MR* 29,92; вычислено *MR* 29,77

Найдено %: С 46,06; 46,34; Н 7,73; 7,78; S 30,96; 30,89  
 $\text{C}_4\text{H}_8\text{OS}$  · Вычислено %: С 46,42; Н 7,74; S 30,77

Водный экстракт упарен на водяной бане досуха. Из смолистого остатка (2 г) после многократных перекристаллизаций из бензола получены белые пластинки с т. пл. 65°

Найдено %: С 40,00; 40,08; Н 7,70; 7,87; S 35,08; 35,24  
 $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}_2$  · Вычислено %: С 39,53; Н 7,74; S 35,17

Вещество представляет собой бис-β-оксиэтилмеркапто-1,2-этан, так как дает отрицательную реакцию с сулемой на присутствие меркапальной группировки [9].

### Реакция 1-винилмеркапто-2-оксиэтана с сулемой

а) К навеске 1-винилмеркапто-2-оксиэтана (0,002 *мол*) в конической колбочке добавлено 5 *мл* 20%-ного раствора  $\text{HgCl}_2$  в этиловом спирте. Через

24 часа при титровании 0,1 *N* NaOH в присутствии метилоранжа найдено: HCl (в эквивалентах на моль эфира) 0,97, 096.

б) К 4,5 мл 20%-ного раствора HgCl<sub>2</sub> в этиловом спирте добавлено 0,25 г 1-винилмеркапто-2-оксиэтана. Выход осадка ртутихлорида моноэтиленгликоля — 0,73 г (97% от теорет.). После двукратной перекристаллизации из этилового спирта вещество имело точку разложения 156—157°. Вещество не дает депрессии температуры плавления в смеси с продуктом, приготовленным из моноэтиленгликоля\*

Найдено %: С 7,88; 7,62; Н 1,75; 1,70; Cl 11,28; 11,26  
C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OSHgCl. Вычислено %: С 7,66; Н 1,60; Cl 11,32

#### Реакция 1-винилмеркапто-2-оксиэтана с этилмеркаптаном

В конической колбочке смешано 1,6 г (0,15 мол) тиовинилового эфира 1,2 г (0,2 мол) свежеперегнанного этилмеркаптана. Разогрева реакционной смеси не наблюдалось. Через 5 суток при разгонке, наряду с невошедшим в реакцию меркаптаном (0,8 г) и тиовиниловым эфиром (0,6 г), получено 0,9 г вещества с т. кип. 140—144° (5 мм) и  $n_D^{20}$  1,5371. После повторной разгонки: т. кип. 140—142° (5 мм);  $n_D^{20}$  1,5357,  $d_4^{20}$  1,0989; найдено *MR* 48,23; вычислено *MR* 47,47

Найдено %: С 43,58; 43,62; Н 8,55; 8,59  
C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>OS<sub>2</sub>. Вычислено %: С 43,34; Н 8,48

Путем титрования HCl, выделившейся после обработки 20%-ным раствором HgCl<sub>2</sub>, в этаноле найдено содержание меркапталля  $\text{CH}_3\text{CH} \begin{array}{l} \text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \text{SC}_2\text{H}_5 \end{array}$  в количестве 13—14%.

#### Полимеризация 1-винилмеркапто-2-оксиэтана

Полимеризация проводилась в запаянной ампуле в течение 28 час. при 60° в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты (0,01 г на 5 г вещества). Очистка полимера связана с трудностями, так как он не растворяется ни в воде, ни в обычных органических растворителях; для очистки использовалась его способность набухать в этаноле. Полимер нагревался 4 часа с кипящим этанолом до получения равномерного геля, который затем тонкой струей при перемешивании выливался в холодную воду. После промывки этиловым спиртом и сушки в вакууме вес полимера 2,0 (40%)

Найдено %: С 46,56; 46,70; Н 7,89; 7,97; S 29,76; 29,58  
(HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SCHCH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>. Вычислено %: С 46,12; Н 7,74; S 30,77

#### Синтез 1-винилмеркапто-2-винилоксиэтана (II)

В автоклав помещалось 8,6 г (0,082 мол) 1-винилмеркапто-2-оксиэтана, 0,9 г (0,016 мол) КОН и 12 г диоксана и вводился ацетилен из баллона до прекращения его растворения при комнатной температуре (4,9 г, или 0,18 мол ацетилена). Нагревание при 120—135° велось в течение 1 часа. Реакционная масса растворялась в серном эфире. Экстракт отфильтровывался от нерастворимого смолистого осадка, сушился над прокаленным Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. После удаления эфира и разгонки получено 5,0 г 1-винилмеркапто-2-винилоксиэтана с т. кип. 56—58° (8 мм) (выход 50%) и 2,7 г смолистого остатка, который далее не исследовался.

После повторной разгонки 1-винилмеркапто-2-винилоксиэтан имел: т. кип. 48—48,5° (7 мм);  $n_D^{20}$  1,5000;  $d_4^{20}$  0,9903; найдено *MR* 38,71; вычислено *MR* 38,66

Найдено %: С 55,43; 55,26; Н 7,62; 7,68; S 24,78; 24,55  
C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>OS. Вычислено %: С 55,34; Н 7,74; S 24,62

\* Литературные данные для HgClSCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH: т. пл. 135—140°, являются, по видимому, ошибочными [8].



### Гидролиз 1-винилмеркапто-2-винилоксиэтана водной кислотой

2,94 г 1-винилмеркапто-2-винилоксиэтана, 50 мл воды и 10 мл 0,1 N HCl запаяны в ампулу и механически встряхивались в течение 3 час. Содержимое ампулы охлаждалось снегом с солью и экстрагировалось холодным серным эфиром (3 раза по 10 мл). Из эфирного экстракта после разгонки получено 0,8 г 1-винилмеркапто-2-оксиэтана с т. кип. 68—70° (8 мм);  $n_D^{20}$  1,5220, который давал при смешении с монотиоэтиленгликолем бис- $\beta$ -оксиэтилмеркапто-1,2-этан с т. пл. 64°, не дававший депрессии точки плавления в смешанной пробе с тем же продуктом, приготовленным из заведомого 1-винилмеркапто-2-оксиэтана. В водном слое при титровании гидроксиламиновым методом найдено 74—75 % ацетальдегида, считая на уравнение (8).

### Реакция 1-винилмеркапто, 2-винилоксиэтана с сулемой

а) В конической колбочке к навеске 1-винилмеркапто-2-винилоксиэтана (0,001—0,002 мол) добавлялся избыток 20%-ного раствора сулемы в этиловом спирте (5 мл). Немедленно выпал белый осадок. Титрованием через 24 часа найдено: 1,001, 1,004 мол HCl на 1 мол вещества.

б) К 1,0 г винилмеркапто-2-винилоксиэтана добавлено 12,5 мл 20%-ного раствора сулемы в этиловом спирте и оставлено на ночь. Вес промытого спиртом и эфиром осадка составил 2,5 г (96,1 % от теорет). После перекристаллизации из кипящего диоксана вещество разлагалось при 156—157° и не давало депрессии в смешанной пробе с заведомым меркурхлоридом монотиоэтиленгликоля.

### Реакция 1-винилмеркапто-2-винилоксиэтана с монотиоэтиленгликолем

0,75 г (0,06 г мол) 1-винилмеркапто-2-винилоксиэтана смешано в конической колбочке с 0,9 г (0,12 мол) монотиоэтиленгликоля. Температура повысилась до 65°, реакционная масса закристаллизовалась. После двукратной перекристаллизации из серного эфира получено вещество с т. пл. 48,5—49°, хорошо растворимое в воде и спирте, но плохо растворимое в бензоле. Вещество не дает кислой реакции при обработке сулемой в этаноле, что указывает на отсутствие меркапталных группировок

Найдено %: С 41,90; 41,94; Н 7,85; 7,84; S 33,30; 33,34  
 $C_{10}H_{22}O_3S_2$ . Вычислено %: С 41,99; Н 7,74; S 33,58

### ВЫВОДЫ

1. Получены виниловые эфиры монотиоэтиленгликоля: 1-винилмеркапто-2-окси- и 1-винилмеркапто-2-винилоксиэтаны.

2. Показано, что двойные связи в 1-винилмеркапто-2-винилоксиэтанае, находящиеся соответственно под влиянием кислорода и серы, заметно отличаются по легкости протекания в ионных реакциях присоединения, особенно реакции гидролиза в кислой среде.

Институт органической химии  
 им. Н. Д. Зелинского  
 Академии наук СССР

Поступило  
 8.II.1957

### ЛИТЕРАТУРА

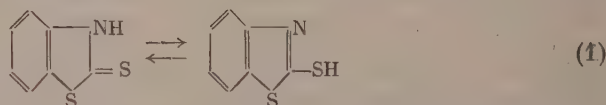
1. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева и Н. И. Уварова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1954, 526.
2. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева и В. М. Караваева, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, 621.
3. W. Paghnam, J. Gordon, J. Swalen, J. Amer. Chem. Soc. 74, 1824 (1952).
4. W. Paghnam, J. D. Jones, J. Amer. Chem. Soc. 76, 1068 (1954).
5. М. Ф. Шостаковский и Е. Н. Прилежаева, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1954, 517.
6. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева и Н. И. Уварова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1955, 306.
7. М. Ф. Шостаковский и Е. Н. Прилежаева, Ж. общ. химии 17, 1129 (1947).
8. G. M. Bennett, J. Chem. Soc. 121, 2139 (1922).
9. М. Ф. Шостаковский и Е. Н. Прилежаева, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1955, 357.

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, Е. Н. ПРИЛЕЖАЕВА  
и В. М. КАРАВАЕВА

# СИНТЕЗ СЕРНИСТЫХ ВЕЩЕСТВ НА ОСНОВЕ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ И АЦЕТИЛЕНА

## СООБЩЕНИЕ 18. S-ВИНИЛМЕРКАПТОБЕНЗОТИАЗОЛ

Синтез винилсульфидов разнообразного строения легко осуществляется при взаимодействии меркаптанов с избытком ацетилену в присутствии щелочных катализаторов [1, 2]. Представляло интерес получать винилсульфиды, содержащие в молекуле атомы азота, и изучить их свойства. В качестве исходного для синтеза одного из таких винилсульфидов был выбран меркаптобензотиазол «каптакс», который, как известно из литературы [3, 4], в кристаллическом состоянии находится, главным образом, в тионовой форме, однако при высоких температурах и в щелочной среде легко переходит в тиольную:



При действии ацетилену на каптакс в расплаве в присутствии КОН был получен S-винилмеркаптобензотиазол (S-в.м. б. т.), выход которого значительно улучшается, если вести реакцию в среде диоксана и соответственно повысить концентрацию ацетилену (табл. 1).

Наряду с S-винилмеркаптобензотиазолом и смолой, состав которой не исследовался, из реакционной смеси был выделен калиймеркаптобензотиазол (К-м.б.т.) в количестве, эквивалентном взятой щелочи. В дальнейшем в качестве катализатора применялся калиймеркаптобензотиазол, что еще несколько улучшило выход продукта винилирования. По-видимому, при винилировании и других веществ с тиольными группами роль катализатора играет соответствующий меркапид, причем реакция ацетилену с ионом меркаптида (уравнение 2) определяет скорость процесса



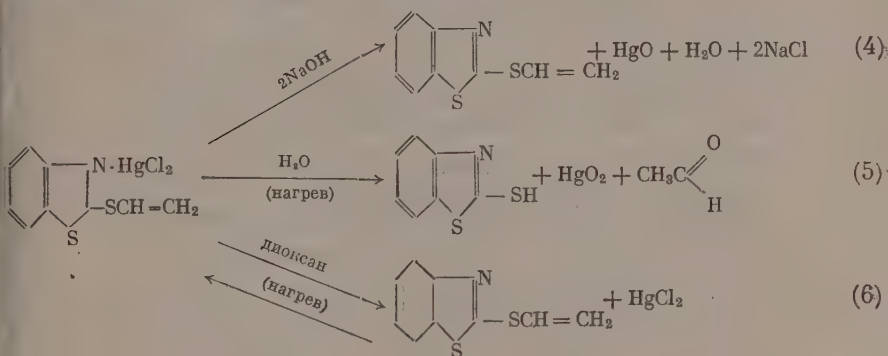
Таблица 1

Синтез S-винилмеркаптобензотиазола

Взято в реакцию		Растворитель	Условия реакции		Выход продуктов реакции		
катализатора в мол. %	ацетилену (в молях на 1 мол кап- такса)		темпера- тура в °С	время в часах	S-в. м. б. т. % к теорет.	К-м. б. т. в % к те- орет.	смола в % к весу
КОН, 15	1,5	—	170—175	1,5	49,8	13,5	33
КОН, 15	6,1	Диоксан	170—175	2	69,5	13,5	13,3
К-м. б. т., 15	4,5	»	170—175	1,5	77,8	12,0	10,0

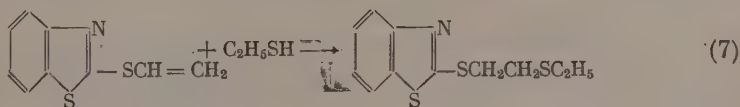
Такая схема согласуется с данными, полученными при изучении кинетики винилирования спиртов [5]. С этой же точки зрения, легко объяснить, почему ацетилен предпочтительно реагирует с тиольными группами, оставляя незатронутыми гидроксилы растворителя [6] или самой реагирующей молекулы [7]. причиной этого является более высокая нуклеофильность меркаптидных ионов по сравнению с алкоксильными [8].

S-винилмеркаптобензотиазол в чистом виде практически не окрашен. Однако продукт, полученный на основе технического каптакса, имеет ярко-оранжевую окраску и при хранении быстро темнеет с переходом окраски через вишневый цвет почти до черного. Попытка очистить механический продукт хроматографическим путем — при пропускании через колонку с силикагелем — не привела к успеху. Для очистки мы воспользовались тем, что S-винилмеркаптобензотиазол, в отличие от других тиовинилсесквиэфиров, не расщепляется сулемой в этиловом спирте [1], но количественно дает с нею эквимолекулярную комплексную соль\*. Строение этой соли подтверждается следующими реакциями:



При разложении комплексной соли щелочью (уравнение 4) был получен чистый тиоэфир, бесцветный и не темнеющий при длительном сохранении.

Другие реакции S-винилмеркаптобензотиазола аналогичны таким же реакциям тиовиниловых эфиров жирного ряда. Так, этилмеркаптан медленно присоединяется к нему с образованием β-этилмеркапто-S-этилмеркаптобензотиазола:



В присутствии динитрила азоизомасляной кислоты образуется порошкообразный термopлавкий полимер, а с метилметакрилатом и стиролом — сополимеры, содержащие значительные количества остатков с меркаптобензотиазольными кольцами (табл. 2, 3). Полимеры слегка гигроскопичны, растворимы в бензоле и диоксане, но не растворимы в петролейном эфире, серном эфире и низших спиртах. Очистка их осуществлялась повторным высаживанием метанолом из разбавленных бензольных растворов. Температуры плавления определялись в запаянных капиллярах.

\* Такой необычный для тиовиниловых эфиров характер реакции S-в. м. б. т. с сулемой объясняется, вероятно, тем, что электроны атома тиовинильной серы частично заняты благодаря сопряжению с тиазольной системой и получаемая соль имеет

тионовое строение:  $\left[ \begin{array}{c} \text{N} \text{---} \text{HgCl} \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \\ \text{S} \end{array} = \text{S}^+ \text{---} \text{CH}=\text{CH}_2 \right] \text{Cl}^-$

Таблица 2

Полимеризация S-в. м. б. т. и сополимеризация его с метилметакрилатом  
(100 час. при 60°, в блоке с 0,2% динитрила)

Молярная доля в % S-в. м. б. т. в исходной смеси	Выход поли- мерных в-в в %	Найдено в полимере в %				Вычислена молярная доля в % S-в. м. б. т. в сополимере		Т. пл. полимера в °C (исправленная)
		C	H	S	N	по «S»	по «N»	
100	30	55,74	3,62	33,01	6,91	100	100	114—116
		55,58	3,61	33,21	6,92			
		57,27	4,61	25,33	5,66			
75	38	57,16	4,77	25,53	5,58	63,0	63,3	141—143
		58,12	5,56	18,66	4,14			
50	58	58,15	5,54	18,57	4,35	39,8	42,3	162—167
		59,64	6,63	11,29	(He			
25	90	59,62	6,62	21,32	опред.)	21,2	—	198—199

Таблица 3

Сополимеризация S-в. м. б. т. со стиролом (те же условия)

Молярная доля (в %) S-в. м. б. т. в исходной смеси	Выход сополиме- ра в %	Найдено в сополиме- ре в %	Выч. слена молярная доля в % S-в. м. б. т. в сополимере	Т. пл. сополимеров в °C (ис- правленная)
75	60,0	25,24	63,1	143—147
50	62,1	17,25	36,8	149—151
25	90,2	11,10	21,3	168—171

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**S-Винилмеркаптобензотиазол.** В качестве исходного сырья использо-  
вался технический каптакс, очищенный повторным осаждением из водной  
щелочи кислотой (т. пл. 179°). 135 г каптакса, 6,5 г КОН и 700 мл диокса-  
на помещались во вращающийся автоклав емкостью в 2,5 л, куда вводился  
ацетилен, вплоть до насыщения (135 г ацетилена, или 6,5 мол на 1 мол  
каптакса). Нагревание при 170—175° проводилось 2 часа (максимальное  
давление — 55 атм). Диоксанный раствор отфильтрован с отсасыва-  
нием от твердого осадка, который промыт диоксаном и высушен (вес 21,4 г;  
теоретически на взятый КОН — 23,4 г). После перекристаллизации из  
кипящего диоксана т. пл. 318—320° (с разложением). Титрованием  
1 N HCl найден эквивалент 205,7, 205,2; вычислен эквивалент для  
C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>NS<sub>2</sub>K 205,28.

После удаления диоксана из жидких продуктов реакции получено  
109 г (69,1% от теорет.) S-винилмеркаптобензотиазола с т. кип. 135—140°  
(2,5 мм) и 18 г смолы. Продукт окрашен в ярко-оранжевый цвет. После  
повторных разгонок приобрел светло-лимонную окраску; т. кип. 135—136°  
(2 мм), 139—141° (3 мм);  $d_4^{20}$  1,2629. Продукт имеет высокий коэффи-  
циент преломления и аномальную дисперсию;  $n_D^{20}$  1,71532;  $n_D^{20}$  1,68663;  
 $n_C^{20}$  1,68464;  $\Delta F_c = 306,8$ ; найдено  $MR$  58,36; вычислено  $MR$  57,88 \*

Найдено %: C 55,47; 55,93; H 3,75; 3,63; S 33,27; 33,14; N 7,45; 7,35  
C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NS<sub>2</sub>. Вычислено %: C 55,92; H 3,66; S 33,18; N 7,26

\* Для вычисления  $MR$  использовалось значение атомной рефракции серы в али-  
фатических сульфидах 7,97 [9].



Литературные данные [6]: т. кип. 135—140° (3—2 мм).

S-винилмеркаптобензотиазол и сулема. К 5,1 г технического S-винилмеркаптобензотиазола добавлено 7,2 г (эквивалентное количество) сулемы в виде 20%-ного раствора в спирте. Немедленно выпавший творожистый осадок отфильтрован, промыт холодным спиртом и высушен в вакууме (11,25 г или 91,8% от теорет.). После перекристаллизации из кипящего серного эфира т. пл. 193,2—193,8° (с разложением)

Найдено %: Cl 14,95; 15,16  
 $C_9H_7NS_2 \cdot HgCl_2$ . Вычислено %: Cl 15,23

При титровании навески соли 0,1 N едким натром в присутствии фенолфталеина найден эквивалент 227,3; 230,0; вычислен эквивалент  $\frac{1}{2} C_9H_7S_2N HgCl_2$  232,9.

а) 7,2 г соли растворено в 500 мл серного эфира и при встряхивании в делительной воронке сулема разрушена 5%-ным водным КОН. После фильтрования от выделявшейся желтой окиси ртути и удаления серного эфира получено 2,2 г (73,5% от теорет.) бесцветного S-винилмеркаптобензотиазола с т. кип. 127° (1 мм):  $d_4^{20}$  1,2632. б) 2,0 г соли кипятилось с обратным холодильником в растворе 20 мл сухого диоксана. По охлаждении и удалении части диоксана выпали крупные кристаллы сулемы (1,1 г — 91,7%, т. пл. 273—275°). в) При кипячении 0,5 г соли с водой выпали кристаллы меркаптобензотиазола (0,2 г, 60% от теорет.); водный слой приобрел положительную альдегидную реакцию (фукениносернистая кислота).

β-Этилмеркапто-S-этилмеркаптобензотиазол. В ампулу, продутую сухим азотом, помещено 19,3 г винилмеркаптобензотиазола (0,1 мол), 3,1 г этилмеркаптана (0,05 мол) и 0,02 г динитрила азоизомасляной кислоты. Разогревания реакционной смеси не наблюдалось. Ампула нагрета в течение 70 час. при 60°. При разгонке продуктов реакции получено 0,6 г непрореагировавшего этилмеркаптана, 10,3 г S-винилмеркаптобензотиазола и 8,5 г (82,5% на вошедший в реакцию этилмеркаптан) β-этилмеркапто-S-этилмеркаптобензотиазола с т. кип. 190—193° (3 мм). После повторных разгонок: т. кип. 190—192° (4 мм), 198° (5 мм) (без разложения);  $d_4^{20}$  1,2399

Найдено %: C 51,87; 51,77; H 5,19; 5,25; S 37,55; 37,59  
 $C_{11}H_{13}NS_2$ . Вычислено %: C 51,72; H 5,13; S 37,67

## ВЫВОДЫ

Получен S-винилмеркаптобензотиазол и изучены некоторые его превращения.

Институт органической химии  
 им. Н. Д. Зелинского  
 Академии наук СССР

Поступило  
 22.II.1957

## ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский и Е. Н. Прилежаева, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1954, 517.
2. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева и Н. И. Уварова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1956, 906.
3. R. A. Morton, A. L. Stubbs, J. Chem. Soc. 1939, 1321; P. F. Osper, G. L. Lewis, C. P. Smyth, J. Amer. Chem. Soc. 64, 1130 (1942).
4. Е. И. Гурьянова и М. П. Каплунов, Докл. АН СССР 94, 53 (1954); см. также Е. И. Гурьянова, Изотопный обмен и строение органических соединений серы. Диссертация, Физ.-хим. ин-т им. Карпова, М., 1956.
5. S. J. Miller, G. Shkarenko, J. Amer. Chem. Soc. 77, 5033 (1955).
6. W. Rerpe, Acetylene chemistry (P. B. Rep. 18852—S—1959) стр. 58; W. Rerpe, F. Nicolai, Герм. пат. 6175438 (1934).
7. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева и Н. И. Уварова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1958, 1245.
8. J. F. Bennett, R. E. Zahler, Chem. Revs. 49, 273 (1951).
9. T. S. Price, D. F. Twiss, J. Chem. Soc. 101, 1259 (1912).

М. Г. ГОНЯКБЕРГ и В. М. ЖУЛИН

## ТЕРМИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИМЕТИЛБУТЕНОВ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

В нашей работе [1] по полимеризации 2,3-диметилбутена-2 при давлениях до 27500 атм было показано, что повышение давления приводит к значительному увеличению скорости реакции, а также к заметному возрастанию средней степени полимеризации этого олефина. В настоящей работе мы более подробно исследовали термическую полимеризацию 2,3-диметилбутена-2 при давлении  $\sim 4000$  кг/см<sup>2</sup> и температуре 290°. Была изучена также полимеризация двух других гексенов — 2,3-диметилбутена-1 и 3,3-диметилбутена-1 в тех же условиях.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### 1. Исследование кинетики полимеризации 2,3-диметилбутена-2 при давлении 3700—4000 кг/см<sup>2</sup> и 290°

Исходным соединением для синтеза 2,3-диметилбутена-2 (и 2,3-диметилбутена-1) служил пинаконгидрат, из которого нагреванием с серной кислотой получали пинаколины [2]. Пинаколины гидрировали в автоклаве при начальном давлении водорода 140 атм и температуре 110—150° над никелем Ренэя. Полученный пинаколиновый спирт пропускали над хлористым цинком, нанесенным на пемзе, при 200° [3]. Катализат отделяли от воды и разгоняли на ректификационной колонке эффективностью 30 теоретических тарелок; были выделены 2,3-диметилбутен-1 и 2,3-диметилбутен-2 в объемном отношении  $\sim 1:3$ . Каждый изомер перед опытом еще раз перегоняли на колонке над металлическим натрием и в свежеперегнанном виде запаивали в свинцовую ампулу. Полученные таким образом изомеры характеризовались следующими константами: 2,3-диметилбутен-2, т. кип. 72,8—73,1° (760 мм);  $d_4^{20}$  0,7084;  $n_D^{20}$  1,4122; литературные данные [4]: т. кип. 73,21° (760 мм);  $d_4^{20}$  0,7080;  $n_D^{20}$  1,4122. 2,3-Диметилбутен-1, т. кип. 55,2—55,3° (760 мм);  $d_4^{20}$  0,6775;  $n_D^{20}$  1,3900; литературные данные [4]: т. кип. 55,64° (760 мм);  $d_4^{20}$  0,6779;  $n_D^{20}$  1,3904.

Исследование кинетики полимеризации 2,3-диметилбутена-2 проводилось в свинцовых ампулах, емкостью  $\sim 14$ —15 мл (внутренний диаметр 11 мм, толщина стенки 1,5 мм, длина рабочей части 165—170 мм), помещенных в стальной реактор из стали 40Х. Для удобства загрузки и выгрузки канал реактора запырался с одной стороны гидравлическим затвором, через который пропущен карман для термопары приблизительно до середины реактора. Запаянную с веществом ( $\sim 10$  г) ампулу помещали в реактор, предварительно обмотав концы ампулы асбестом для того, чтобы она не касалась стенок реактора. Затем в реактор подавали насосом масло до давления  $\sim 1500$  кг/см<sup>2</sup> при комнатной температуре, помещали его в электропечь и включали обогрев. Когда температура внутри реактора поднималась до нужной величины (290°), давление достигало 3800—4000 кг/см<sup>2</sup>. По истечении заданного времени нагрев выключали и печь открывали; при этом температура внутри реактора за первые 10 мин.

снижалась с 290 до 265°. Продолжительность опыта отсчитывалась от момента достижения в реакторе заданной температуры до момента выключения электрообогрева печи. Опыты различались по продолжительности (от 2 до 32 час.), причем некоторые опыты повторялись 2—3 раза. Сходимость результатов параллельных опытов при  $\tau > 5$  час. была вполне удовлетворительной (см. табл. 1). По окончании опыта продукт реакции выгружали из ампулы и отгоняли часть мономерной фракции на ректификационной колонке\* (66,5 мм;  $l$  420 мм) эффективностью 30 теоретических тарелок. Оставшийся мономер отгоняли из колбы Кляйзена в вакууме при 150—200 мм, затем отгоняли на водяной бане димерную фракцию (в вакууме 10 мм) при 60—78° в зависимости от продолжительности опыта. Жидкий остаток после отгонки димера (полимер с  $n > 2$ ) разгонялся на фракции только в опыте № 23 ( $\tau$  32 часа). Бромные числа фракций полимеризатов 2,3-диметилбутена-2, а также 2,3-диметилбутена-1 и 3,3-диметилбутена-1 определяли по Кауфману — Гальперну [5], а молекулярные веса — криоскопически в растворе бензола.

Для суждения о составе димерных фракций полимеризатов 2,3-диметилбутена-2, 2,3-диметилбутена-1 и 3,3-диметилбутена-1 были исследованы их спектры комбинационного рассеяния.

Ввиду отсутствия в литературе данных о спектрах большинства олефинов  $C_{12}H_{24}$ , при исследовании димерных фракций были использованы эмпирические признаки, найденные Губо [6], в первую очередь линии в области 1640—1680  $cm^{-1}$ . В спектре каждого олефина в указанной области имеется по одной линии, положение которой, по Губо, зависит от характера замещения этиленовой группы. Применявшаяся спектральная установка позволяла наблюдать в смесях олефинов три линии в этой области: 1640—1645  $cm^{-1}$ , 1650—1660  $cm^{-1}$  и 1665—1680  $cm^{-1}$ . Первая из них принадлежит монозамещенным этилена, вторая — цис- и несимметричным дизамещенным, третья — транс-дизамещенным, три- и тетразамещенным этилена. Дальнейшее уточнение структуры олефинов по другим линиям оказалось не всегда возможным.

Результаты кинетического исследования приведены в табл. 1.

Из рассмотрения этих данных можно сделать следующие выводы: а) с увеличением продолжительности опыта количество прореагировавшего 2,3-диметилбутена-2 постепенно возрастает, достигая 79,2% при  $\tau$  32 часа; при этом наблюдается соответствующее увеличение коэффициента преломления продуктов реакции; б) количество образовавшейся димерной фракции по мере увеличения продолжительности опыта вначале возрастает (в среднем до 30,7% при  $\tau$  16 час.), а затем начинает медленно снижаться (до 23,2% при  $\tau$  32 час.). Это свидетельствует о ступенчатом протекании процесса полимеризации; в) коэффициент преломления димерной фракции, а также ее бромное число уменьшаются с увеличением продолжительности опыта. При  $\tau$  32 часа бромное число равно 67,4, что соответствует содержанию всего ~70% непредельных; г) коэффициент преломления и молекулярный вес полимера (с  $n > 2$ ) незначительно возрастают с увеличением продолжительности опыта.

В табл. 2 приведены результаты вакуумной разгонки всего полимера из опыта № 23 ( $\tau$  32 часа). Фракция I является димерной и дополнительно охарактеризована ниже вместе с димерными фракциями из других опытов. Фракция II имеет средний молекулярный вес, также соответствующий димеру; она присутствует в сравнительно небольших количествах и характеризует количество неотогнанной димерной фракции при применявшихся нами условиях отгонки. Содержание непредельных в полимерных фракциях с  $n > 2$  близко к 100%, средний молекулярный вес полимерных фракций невелик; например, молекулярный вес остатка от перегонки (не текущая жидкость) соответствует лишь степени полимеризации 4,3.

\* Потери при разгонке на колонке составляли 0,1—0,15 г (1—1,5%).

Таблица 1

## Полимеризация 2,3-диметилбутена-2

(давление 3700—4000 кг/см<sup>2</sup>, температура 290°)

№ опыта	Время $\tau$ в час	Давление $p$ в кг/см <sup>2</sup>	$n_D^{20}$ выгруженного продукта	Прореагировавшего исходного олефина		Выход димерной фракции	Выход полимера*	$n_D^{20}$ димерной фракции	Бромное число димерной фракции***	$n_D^{20}$ полимера*	Бромное число полимера*	Молекулярный вес (средний) полимера*
				в % к выгруженному продукту**								
14	2	3800—3600	1,4138	4,0	5,9	4,6	1,6	1,4516		1,4640		
13	5	3700—3780	1,4159	8,6	10,0	4,2	4,2	1,4509		1,4617		
15	5	3780—3810	1,4180	15,0	8,0	2,8	2,8	1,4513		1,4614		
18	5	3830—3800	1,4165	11,6	8,0	2,9	2,9					
Среднее за 5 час.												
10	7	3800—3870	1,4242	30,7	18,4	10,0	10,0	1,4500		1,4617		
12	7	3800—3850	1,4222	26,6	17,7	8,0	8,0	1,4502	99,5	1,4626		
Среднее за 7 час.												
6	9	3780—3870	1,4263	34,1	17,8	15,4	15,4	1,4492		1,4603		
17	9	3850—3900	1,4250	32,6	20,2	10,8	10,8	1,4498		1,4636	78,8	218
Среднее за 9 час.												
22	12	3820—3990	1,4282	40,5	25,6	13,3	13,3	1,4502		1,4644		
19	16	3880—3970	1,4369	58,6	31,1	26,2	26,2	1,4493		1,4650		
20	16	3810—3900	1,4359	58,4	30,2	26,8	26,8	1,4490	97,0	1,4645		
Среднее за 16 час.												
21	24	3830—4000	1,4500	77,0	24,7	50,8	50,8	1,4478	79,1	1,4670	66,4	240
23	32	3860—4000		79,2	23,2	55,2	55,2	1,4470	67,4	1,4683		

\* Полимер с  $n > 2$ .

\*\* Разность весов загруженного и выгруженного вещества во всех опытах не превышала 0,2 г (2%).

\*\*\* Вычисленное бромное число для  $C_{12}H_{24}$  составляет 95,2.



Таблица 2

## Характеристика полимерных фракций из опыта № 23

(τ 32 часа)

Фракция	Т. кип. в °С (р в мм рт. ст.)	Содержа- ние фракции в %	$n_D^{20}$	Мол. вес. (средний)	Степень полимери- зации (средняя)	Бромное число	Содержа- ние непредель- ных в %
I	60,0—65,5 (9)	29,3	1,4470				
II	57,0—100 (5)	6,2	1,4526	163	2,0		
III	110—120 (5)	7,4	1,4597				
IV	120—147 (5)	24,7	1,4652	241	2,9	62,0	93,0
V	147—191 (5)	16,3	1,4729	285	3,4	55,5	99,0
Остаток		10,5	1,4834	(360) *	(4,3)	44,7	

\* Средний молекулярный вес остатка вычислен по бромному числу, принимая, что содержание непредельных в остатке составляет 100%.

При отгонке мономера из продуктов реакции полимеризации 2,3-диметилбутена-2 на ректификационной колонке мы всегда выделяли небольшую фракцию вещества, кипящую ниже, чем исходный 2,3-диметилбутен-2. В большинстве опытов мы отбирали первую фракцию в количестве ~1,8 мл. По данным исследования спектров комбинационного рассеяния света, в головной фракции, наряду с исходным 2,3-диметилбутеном-2, содержится также 2,3-диметилбутен-1. Олефины других типов отсутствуют. Головные фракции из ряда опытов были собраны и разогнаны на ректификационной колонке эффективностью 30 теоретических тарелок. Характеристики первых трех фракций приведены в табл. 3.

Таблица 3

## Характеристика фракций I—III, полученных при разгонке смеси головных фракций

Фракция	Т. кип. в °С (при 760 мм)	Содержа- ние фракции в %	$n_D^{20}$	Бромное число	Содержание непредельных, рассчитанное по бромному числу, в %	Содержание непредельных, рассчитанное по $n_D^{20}$ компонентов смеси, в %
I	53,7—56,0	6,7	1,3860	144; 152	78,0	71,5
II	56,0—56,5	11,2	1,3852	132; 131	70,0	66,3
III	56,5—58,2	6,7	1,3821	94,9; 94,6	50,0	46,1

Выше 58,2° кривая разгонки круто поднималась вверх до температуры кипения 2,3-диметилбутена-2. Из рассмотрения данных табл. 3 можно сделать вывод, что предельные и непредельные углеводороды, которым на кривой разгонки соответствует пологое плато (56—57°), кипят при близких температурах. Действительно, во фракции I присутствует ~20% предельных углеводородов, а во фракции III — 50%, но температуры кипения этих фракций отличаются лишь на 1,5—2°. Из предельных углеводородов близко к 56—57° кипит только 2,3-диметилбутан [т. кип. 57,90° (760 мм);  $n_D^{20}$  1,3750]. Исходя из предположения, что во фракциях I—III (табл. 3) содержатся лишь 2,3-диметилбутан и 2,3-диметилбутен-1 и что их коэффициенты преломления в смеси аддитивны, мы рассчитали содержание непредельных (2,3-диметилбутена-1) в смеси по коэффициентам преломления. Результаты расчета приведены в последней колонке табл. 3 и, как видно, удовлетворительно совпадают с результатами, полученными на основании определения бромных чисел.

Димерные фракции полимеризатов были разделены на 2 части (А и Б): А — смесь димерных фракций из опытов продолжительностью до 16 час.

включительно с бромными числами, соответствующими содержанию ~100% непредельных; В — смесь димерных фракций из опытов продолжительностью 24 и 32 часа с бромными числами, соответствующими содержанию ~70—80% непредельных. Смесь димерных фракций А в количестве 20,5 г была перегнана в вакууме при 9 мм. При этом была выделена фракция с т. кип. 68—70° (9 мм);  $n_D^{20}$  1,4496;  $d_4^{20}$  0,7968; мол. в. 162; бромное число 102; эта фракция составляла 63,7% от всей смеси. Результаты элементарного анализа этой фракции

Найдено %:	C 85,83; 85,82;	H 14,4; 14,05
C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> . Вычислено %:	C 85,62;	H 14,38

Выше было отмечено, что с увеличением продолжительности процесса полимеризации 2,3-диметилбутена-2 выход димерной фракции проходит через максимум. Отсюда было сделано заключение о возможности ступенчатого протекания полимеризации. Для того чтобы определить, способна ли димерная фракция полимеризата 2,3-диметилбутена-2 к дальнейшей полимеризации, был поставлен опыт по полимеризации димерной фракции в условиях сверхвысокого давления (при 24700 атм, 290° и τ 5 час.). Продукт реакции представлял собой бесцветную жидкость со средним мол. в. 251 (что соответствует средней степени полимеризации 3);  $n_D^{20}$  1,4677; бромное число 54,4. Содержание непредельных, вычисленное по молекулярному весу и бромному числу, составляет 85%. Таким образом, этот опыт показывает, что димерная фракция 2,3-диметилбутена-2 может претерпевать дальнейшую полимеризацию. Эта димерная фракция исследовалась методом снятия спектров комбинационного рассеяния света. Результаты исследования приведены в табл. 11.

Мы попытались выяснить причину уменьшения бромного числа димерной фракции при увеличении продолжительности процесса полимеризации. С этой целью смесь димерных фракций Б была пропущена через хроматографическую колонку с внутренним диаметром 9 мм и длиной 125 см, содержащую 61 г силикагеля. Всего было пропущено 3,47 г (4,3 мл). При этом мы выделили первую фракцию с т. кип. 193° (по Сиволобову),  $n_D^{20}$  1,4447;  $d_4^{20}$  0,8066. Результаты анализа:

Найдено %:	C 85,99; 86,08;	H 14,26; 14,17
C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> . Вычислено %:	C 85,62;	H 14,38

Исследование этой жидкости методом снятия спектров комбинационного рассеяния света дало лишь возможность установить, что она содержит еще ~50% непредельных углеводородов; оставшиеся 50% представляют собой либо циклические, либо парафиновые углеводороды. Результаты элементарного анализа свидетельствуют в пользу предположения о наличии в димерной фракции циклических углеводородов. В связи с этим заметим, что димер изобутилена циклизуется под давлением при высоких температурах (~400°) в 1, 1,3-триметилциклопентан [7].

## 2. Исследование полимеризации 2,3-диметилбутена-1

Нами были проведены опыты по полимеризации 2,3-диметилбутена-1 в свинцовых ампулах в реакторе с гидравлическим затвором при 290°. Результаты этих опытов приведены в табл. 4.

В табл. 5 приведены результаты вакуумной разгонки полимера из опыта № 25 (остаток после отгонки мономера). Первые три фракции являются димерными. Фракции I и II подробнее охарактеризованы ниже. Димерные фракции в этом опыте составляют ~30% от общего количества полимера.

Димерные фракции I (табл. 5), вследствие их малого количества, собирали из нескольких опытов, еще раз перегоняли в вакуум и определяли

некоторые свойства полученной смеси. То же было сделано с фракциями II. Свойства этих фракций, а также свойства смеси фракций I—III из ряда опытов приведены в табл. 6.

Таблица 4

## Полимеризация 2,3-диметилбутена-1 при 290°

№ опыта	Время τ в час.	Давление p в кг/см <sup>2</sup>	Количество (в % к полученному продукту)		
			прореагировавшего вещества	димерной фракции	полимера *
24	2	3780—3700	44,6	11,5	31,2
25	4	3710—3530	75,0	22,0	49,0
26	4	3590—3400	69,3	18,4	47,4
47	4	3850—3690	68,0	17,5	46,0
27	6,5	3750—3160	86,5		
48	4	2040—1950	55,7	18,2	34,0
50	4	3600—3200	66,2	20,5	42,5

\* Полимер с  $n > 2$ .

Таблица 5

## Характеристика полимерных фракций опыта № 25

Фракция	Т. кип. в °C (p в мм рт. ст.)	Содержание фракции в %	$n_D^{20}$	Мол. вес (средний)	Степень полимеризации (средняя)	Бромное число	Содержание непредельных в %
I	61,5—63,0 (9)	7,6	1,4343				
II	50,0—52,0 (5)	6,2	1,4428				
III	52,0—120 (5)	15,9	1,4504	182	2,2	69,2	78,5
IV	120—149 (5)	19,9	1,4594	245	2,9	64,9	90,5
Остаток		45,5	1,4706	345	4,1	49,5	107

Таблица 6

## Свойства димерных фракций 2,3-диметилбутена-1

Фракция	Т. кип. в °C (p в мм рт. ст.)	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	Мол. вес	Бромное число	Содержание непредельных в %
I	61,4—65,4 (11)	1,4325		154	48,0	46,2
II	68,8—70,5 (10)	1,4417		164	69,5	71,3
I—III	51—125 (6)	1,4441	0,7906	164	70,5	72,3

Димерные фракции полимеризата 2,3-диметилбутена-1 характеризуются сравнительно низким содержанием непредельных (табл. 5 и 6). Смесь димерных фракций I—III исследовали методом спектров комбинационного рассеяния света. Результаты исследования приведены в табл. 11.

## 3. Исследование полимеризации 3,3-диметилбутена-1

Применявшийся 3,3-диметилбутен-1\* был перегнан на колонке эффективно 30 теоретических тарелок, после чего характеризовался следующими константами: т. кип. 41,0—41,2° (760 мм);  $d_4^{20}$  0,6530;  $n_D^{20}$  1,3760; по литературным данным [4]: т. кип. 41,24° (760 мм);  $d_4^{20}$  0,6529;

\* 3,3-Диметилбутен-1 был любезно предоставлен нам Л. Н. Ивановой, за что мы приносим ей искреннюю благодарность.

$n_D^{20}$  1,3760. Методика проведения опытов аналогична описанной выше для 2,3-диметилбутена-2 и 2,3-диметилбутена-1. Результаты опытов по полимеризации 3,3-диметилбутена-1 приведены в табл. 7. Сравнивая результаты полимеризации 3,3-диметилбутена-1 с результатами полимеризации

Таблица 7

## Полимеризация 3,3-диметилбутена-1 при 290°

№ опыта	Время τ в час.	Давление p в кг/см <sup>2</sup>	$n_D^{20}$ продукта реакции	Прореагиро- вало исходного в % к получ. продукту
43	1,5	3800—3750	1,4030	33,0
41	3	3770—3625	1,4208	61,0
42	5	3700—3550	1,4279	71,5

2,3-диметилбутена-2 (табл. 1) и 2,3-диметилбутена-1 (табл. 5), можно сделать вывод, что 3,3-диметилбутен-1 полимеризуется значительно быстрее 2,3-диметилбутена-2 и приблизительно с той же скоростью, что и 2,3-диметилбутен-1.

Характеристики образующихся полимерных фракций приведены в табл. 8. В табл. 9 приведены сравнительные данные о полимеризации

Таблица 8

## Характеристика полимерных фракций 3,3-диметилбутена-1 \*

Фракция	Т. кип. в °С при 20 мм	Содержа- ние фракции в %	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	Мол. в. (сред- ний)	Степень полимери- зации (средняя)	Бромное число	Содержа- ние не непредель- ных в %
I	69—73	20,9	1,4229	0,7443	153	1,8	79,6	76,0
II	75—140	18,6	1,4316	0,7620	177	2,1		
III	140—200	21,2	1,4472		247	2,9	52,0	80,0
IV	200—232	20,0	1,4578	0,8231	348	4,1	50,0	100
Остаток		14,1	1,4688		380	4,5	42,2	100

\* Разгоняли смесь полимеров из всех трех опытов (табл. 7).

Таблица 9

## Полимеризация 2,3-диметилбутена-2, 2,3-диметилбутена-1 и 3,3-диметилбутена-1 при 290°

Исходный олефин	№ опыта	Время τ в час.	Давление p в атм	Прореагиро- вало исходного олефина в % к полученному продукту	Содержан- ие продукта со средней степенью полимеризации π > 3 в % ко всему полимеру
2,3-Диметилбутен-1	23	32	3740—3360	79,4	26,8
2,2-Диметилбутен-1	25	4	3410—3590	75,0	45,5
3,3-Диметилбутен-1	41, 42 и 43	3	3500—3640	61,0*	34,1**

\* Приведены условия и выход полимера в опыте № 41.

\*\* Значение величины получено в результате разгонки смеси полимеров всех трех опытов (№ 41—43).

2,3-диметилбутена-1, 2,3-диметилбутена-2 и 3,3-диметилбутена-1. Из рассмотрения этих данных можно сделать вывод, что не только скорость,



но и средняя степень полимеризации 2,3-диметилбутена-1 и 3,3-диметилбутена-1 заметно выше, чем у 2,3-диметилбутена-2. Фракции I и II в табл. 8 являются димерными; эти фракции исследовались методом спектров комбинационного рассеяния света. Результаты спектрального исследования димерной фракции обсуждены ниже.

#### 4. О составе и свойствах полимерных фракций 2,3-диметилбутена-2, 2,3-диметилбутена-1 и 3,3-диметилбутена-1

При ионной полимеризации 2,3-диметилбутена-2 и 2,3-диметилбутена-1 [8] образуются смеси димеров, не различающиеся по своему составу и свойствам, что связано с протекающей в этих условиях изомеризацией, которая, по-видимому, доходит до равновесия. В противоположность этому, близкие по молекулярному весу полимерные фракции, полученные при термической полимеризации этих углеводородов под давлением, существенно различаются между собой. В табл. 10 приведены характеристики

Таблица 10

Свойства полимерных фракций 2,3-диметилбутена-2, 2,3-диметилбутена-1 и 3,3-диметилбутена-1

Полимер	Т. кип. в °C (р в мм рт. ст.)	Мол. вес	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	Бромное число	Содержа- ние непредель- ных в %
Димерная фракция 2,3-диметилбутена-2	68—70 (9)	162	1,4496	0,7968	102	103
Димерная фракция 2,3-диметилбутена-1	51—125 (6)	164	1,4441	0,7906	70,5	72,3
То же	68,8—70,5 (10)	164	1,4417		69,5	71,3
Димерная фракция I 3,3-диметилбутена-1	69—73 (20)	153	1,4229	0,7443	79,6	76,0
Димерная фракция II 3,3-диметилбутена-1	75—140 (20)	177	1,4316	0,7620		
Полимерная фракция 2,3-диметилбутена-2	120—147 (5)	242	1,4652	0,8303	62,0	98,0
Полимерная фракция 2,3-диметилбутена-1	125—159 (6)	234	1,4590	0,8232	60,4	88,5
Полимерная фракция 3,3-диметилбутена-1	200—232 (20)	348	1,4578	0,8231	50,0	109
Полимерная фракция 2,3-диметилбутена-2	147—191 (5)	285	1,4729	0,8476	55,5	99,0
Полимерная фракция 2,3-диметилбутена-1	Остаток выше 149 (5)	345	1,4706	0,8470	49,5	107
Димерная фракция 2,3-диметилбутена-2 (при ионной полимеризации) [8]	70—100 (100)		1,4280— 1,4351			
То же, 2,3-диметилбу- тена-1 [8]	70—111 (100)		1,4257— 1,4359			

ки некоторых полимерных фракций изученных изомерных гексенов, а также димерных фракций, полученных при ионной полимеризации 2,3-диметилбутена-2 и 2,3-диметилбутена-1 [8]. Из рассмотрения данных табл. 10 следует, что коэффициенты преломления фракций с близкими молекулярными весами убывают в последовательности: 2,3-диметилбутен-2, 2,3-диметилбутен-1, 3,3-диметилбутен-1. В той же последовательности убывают и удельные веса полимерных фракций этих углеводородов. Из табл. 10, далее, можно заключить, что димерные фракции, полученные при ионной полимеризации 2,3-диметилбутена-2 и 2,3-диметилбутена-1, обладают значительно более низкими коэффициентами преломления, чем

Таблица 11

Данные о составе димерных фракций 2,3-диметилбутена-2, 2,3-диметилбутена-1 и 3,3-диметилбутена-1

Структурные группы в димере	Исходный олефин		
	2,3-диметилбутен-2 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	2,3-диметилбутен-1 $\begin{array}{c} \text{CH}_3=\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	3,3-диметилбутен-1 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{R}$	—	+	—
$\text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{R}$ R	—	?	?
$\text{RHC}=\text{CHR}$ (цис)	+	?	+
	(преобладают)		
$\text{RHC}=\text{CHR}$ (транс)	?	?	?
$\text{RHC}=\text{C}-\text{R}$ R	+	+	?
$\text{R}-\text{C}=\text{C}-\text{R}$ R R	+	+	+

Примечание. Буквой R обозначены алкильные радикалы различного строения.

димерные фракции этих же олефинов, полученные при термической полимеризации под давлением.

В табл. 11 приведены данные о составе димерных фракций полимеризатов 2,3-диметилбутена-2, 2,3-диметилбутена-1 и 3,3-диметилбутена-1 на основании исследования их спектров комбинационного рассеяния света. Знак плюс в табл. 11 означает отсутствие соответствующих структурных групп, знак минус — отсутствие их или присутствие в количестве менее 3%, знак вопроса — возможное присутствие. Данные табл. 11 позволяют предположить протекание в значительной степени структурной изомеризации при термической полимеризации в изученных условиях. Действительно, если бы не происходило структурной изомеризации, то из 2,3-диметилбутена-2 при димеризации нельзя было бы ожидать образования цис-диалкилэтиленов, которые, в действительности, преобладают в смеси. В димерной фракции 2,3-диметилбутена-1 присутствуют в значительном количестве моноалкилэтилены, образования которых также нельзя представить без предположения о структурной изомеризации. Образование других олефинов, присутствующих в димерных фракциях изученных гексенов, можно представить и без этого предположения. Однако при этом в ряде случаев необходимо предположить перемещение двойной связи. Следует отметить, что димерные фракции 2,3-диметилбутена-2 и 2,3-диметилбутена-1, полученные при ионной полимеризации [8], содержат ~75% триалкилэтиленов и ~10% тетраалкилэтиленов, т. е. отличаются по составу от димерных фракций этих же гексенов, полученных при термической полимеризации под давлением.

Исследование спектров комбинационного рассеяния света головной части мономерной фракции, отогнанной из полимеризата 2,3-диметилбутена-2, показало присутствие в ней 2,3-диметилбутена-1. Содержание этого олефина, пересчитанное на всю мономерную фракцию, составляет ~3—4%. Других изомерных гексенов в головной фракции обнаружено не было и, следовательно, содержание их в этой фракции могло бы соста-

вить лишь менее 3% (точность метода), т. е. менее 0,2% от всей мономерной фракции. Таким образом, в мономерной фракции отсутствуют продукты структурной изомеризации 2,3-диметилбутена-2 и обнаружено присутствие изомера, отличающегося от исходного гексена лишь положением двойной связи (2,3-диметилбутен-1). Поэтому более вероятно, что в этом случае структурной изомеризации подвергаются молекулы димера или димерные радикалы.

На основании сопоставления состава и свойств димерных фракций полимеризатов 2,3-диметилбутена-2 и 2,3-диметилбутена-1 можно предположить, что полимеризация 2,3-диметилбутена-2 в основном не протекает через стадию предварительной изомеризации его в 2,3-диметилбутен-1.

Исследование спектров проводилось в Комиссии по спектроскопии при ОФМН АН СССР В. Т. Алексаняном и Х. Е. Стериним, которым мы выражаем глубокую благодарность.

### ВЫВОДЫ

1. Изучена термическая полимеризация диметилбутонов при давлениях  $\sim 4000$  кг/см<sup>2</sup>.

2. На основании изучения кинетики полимеризации 2,3-диметилбутена-2 под давлением сделано заключение о ступенчатом характере этой реакции.

3. Установлено, что термическая полимеризация 2,3-диметилбутена-1 и 3,3-диметилбутена-1 под давлением протекает значительно быстрее полимеризации 2,3-диметилбутена-2 в аналогичных условиях и приводит к образованию полимеров с большим средним молекулярным весом.

4. На основании сопоставления свойств и состава димерных фракций полимеризатов 2,3-диметилбутена-2 и 2,3-диметилбутена-1 высказано предположение о том, что полимеризация 2,3-диметилбутена-2 в основном не протекает через стадию предварительной изомеризации его в 2,3-диметилбутен-1. Данные о составе димерных фракций позволяют также заключить, что в изученных условиях, наряду с перемещением двойной связи, происходит структурная изомеризация, по-видимому, молекул димеров или радикалов  $\dot{C}_{12}H_{23}$ .

5. Термическая полимеризация 2,3-диметилбутена-2 под высоким давлением приводит к образованию олефинов, отличающихся от продуктов его ионной полимеризации как по составу, так и по свойствам, в частности обладающих значительно более высокими коэффициентами преломления.

Институт органической химии  
им. Н. Д. Зелинского  
Академии наук СССР

Поступило  
5. III. 1957

### ЛИТЕРАТУРА

1. М. Г. Гонимберг, В. П. Бутузов и В. М. Жулин, Докл. АН СССР, 97, 1023 (1954).
2. Синтезы органических препаратов, Сб. 1, Госхимиздат, М., 1932, стр. 168.
3. Е. И. Эрзютова, Диссертация, ИОХ, М., 1954.
4. Р. Д. Оболенцев, Физические константы углеводородов жидких топлив и масел, Гостоптехиздат, М., 1953.
5. Н. Р. Kaufmann, E. Hansen-Schmidt, Arch. Pharmazie 32 (1925); Г. Д. Гальперн, Е. В. Виноградова, Хим. тверд. топлива 3, 175 (1938), Г. Д. Гальперн, Тр. Ин-та нефти АН СССР 4, 116, 131 (1954).
6. J. Goubeau, Angew. Chemie, Beiheft № 56 (1948).
7. J. B. McKinley, D. R. Stevens, W. E. Baldwin, J. Amer. Chem. Soc. 67, 1455 (1945).
8. F. C. Whitmore, P. L. Meunier, J. Amer. Chem. Soc. 63, 2197 (1941).

Л. Х. ФРЕЙДЛИН и В. З. ШАРФ

## ГИДРОЛИТИЧЕСКОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ ОКИСИ МЕЗИТИЛА И ДЕАЛЬДОЛИЗАЦИЯ ДИАЦЕТОНОВОГО СПИРТА НА ТРЕХЗАМЕЩЕННОМ ФОСФАТЕ КАЛЬЦИЯ

В последние годы все большее признание получает представление о возможности образования при гетерогенном катализе нестойких промежуточных поверхностных соединений. Поэтому следует ожидать большого сходства в механизме гомогенных и гетерогенно-каталитических реакций. С этой точки зрения, в настоящей работе изучались реакции гидролитического расщепления окиси мезитила и деальдолизации диацетонового спирта на трехзамещенном фосфате кальция. Известно, что эти реакции с большой скоростью протекают в жидкой фазе в присутствии  $H^+$ - и  $OH^-$ -ионов. Полученные результаты показали, что гидролитическое расщепление окиси мезитила легко осуществляется на твердом катализаторе и подобно реакции в жидкой фазе протекает через стадию гидратации. Вместе с тем, впервые выявлена активность в реакции гидратации трехзамещенного фосфата кальция, известного как катализатор реакций гидролиза [1] и дегидратации [2,3].

Занджиролами [4] впервые изучал возможность ускорения процесса гидратации твердыми катализаторами. Максимальное превращение в ацетон (32%) происходило на силикагеле в интервале температур 200—300° и молярном отношении вода : окись мезитила ~ 6. На окиси алюминия при тех же условиях превращение в ацетон составило 10%, а на окиси тория и пемзе его вообще не наблюдалось. Мак-Эллистер, Бэйли и Бутон [5] показали, что при расщеплении окиси мезитила на силикофосфатном катализаторе при 300° получается уксусная кислота и изобутилен. Предположено, что реакция протекает по уравнению  $(CH_3)_2C=CHCOSH_3 \rightarrow (CH_3)_2C=CH_2 + CH_2=C=O$  и уксусная кислота образуется из кетена. В отсутствие воды катализатор быстро дезактивировался. В присутствии паров воды окись мезитила почти полностью превращалась в уксусную кислоту и изобутилен; ацетона образовывалось не более 10%.

Каган и Фальковский [6] наблюдали, что при пропускании с избытком паров воды при 300° над алюмосиликатным катализатором крекинга до 65% окиси мезитила превращалось в уксусную кислоту и изобутилен. Было также показано [7], что с увеличением отношения вода : окись мезитила возрастает степень превращения окиси мезитила и выход ацетона. При молярном отношении 14,5 окись мезитила за один проход на 50% превращалась в уксусную кислоту и изобутилен и на 39% — в ацетон. С повышением температуры от 200 до 400° превращение окиси мезитила в уксусную кислоту увеличилось с 6,8 до 68,7%, а выход ацетона уменьшился с 56 до 14,9%. В отсутствие катализатора при 300° окись мезитила при тех же условиях не изменялась.

Из обзора литературных данных видно, что на изученных твердых катализаторах реакция в значительной степени протекает в другом на-



правлении, чем в кислых и щелочных средах. Основными продуктами реакции здесь являются изобутилен и уксусная кислота, а не ацетон.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Исследование проводилось на установке проточного типа. В пирексовую трубку загружалось 20 мл катализатора. Температура измерялась термопарой, один конец которой был помещен в слой катализатора. Реагирующие компоненты равномерно подавались на катализатор поршневым дозатором с часовым механизмом [8]. Вода предварительно испарялась в подводящей трубке, снабженной электрообогревом. Продукты реакции собирались в приемнике, охлаждаемом льдом. Газообразование было незначительно. В каждом опыте пропускалось 10 мл окиси мезитила и определенное количество воды. В опытах применялась окись мезитила со следующими константами: т. кип.  $129-130^{\circ}$  (750 мм);  $n_D^{20}$  1,4445.

Продукты реакции разгонялись на колонке, эффективностью в 15 теоретических тарелок. В первой фракции с температурой кипения до  $80^{\circ}$  содержался ацетон (основное количество ацетона отгонялось при  $55-57^{\circ}$ ), который определялся окисным методом в присутствии метилоранжа. Непрореагировавшая окись мезитила (вторая фракция) отгонялась при  $91,5^{\circ}$  в виде азеотропа с водой, содержавшего 65% окиси мезитила [5]. Количество окиси мезитила вычислялось из веса полученного азеотропа. Предварительно нами были проведены опыты по анализу искусственных смесей воды, ацетона и окиси мезитила. Было установлено, что точность определения этим методом для ацетона  $\pm 1\%$ , а для окиси мезитила  $\pm 2\%$ . Кислые продукты реакции определялись ацидометрически в присутствии фенолфталеина и пересчитывались на уксусную кислоту. Продукты побочных реакций не изучались.

Опыты проводились на двух образцах катализатора: на продажном трехзамещенном фосфорнокислом кальции (образец 1) и на приготовленном в лаборатории из хлористого кальция и фосфорнокислого аммония

Таблица 1

Влияние температуры на гидролитическое расщепление окиси мезитила

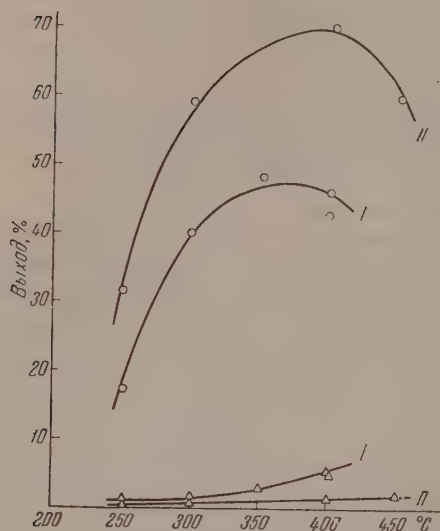
Объемная скорость пропускания окиси мезитила 0,25 час<sup>-1</sup>, время контакта 9,5 сек., молярное отношение вода : окись мезитила 6,3 : 1

№ опыта	Образец катализатора	Температура в $^{\circ}\text{C}$	Выход продуктов реакции в % от теорет.		Непрореагировало окиси мезитила в %
			ацетон	уксусная кислота	
1	I	250	17	1,0	73
2	I	300	32	1,2	53
3	I	300	40	0,9	50
4	I	350	48	3,0	44
5	I	400	42	5,2	—
6	I	400	46	4,1	—
7	II	250	32	1,3	61
8	II	300	59	0,6	31
9	II	400	70	2,0	—
10	II	450	60	2,1	—

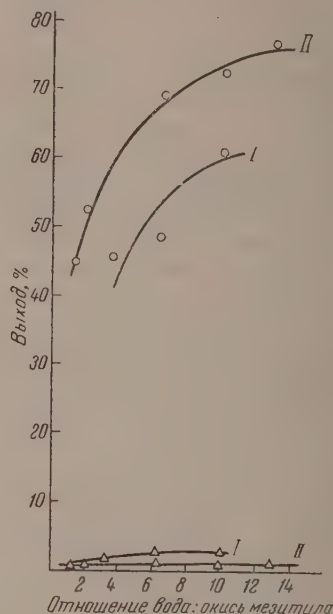
(образец II). Перед испытанием оба катализатора сушились в течение 2 час. при  $400^{\circ}$ . После каждого опыта катализатор регенерировался продуванием воздуха при  $450^{\circ}$  в течение 2 час. Образец I после 20 час. работы

и 10 регенераций не изменил свою активность. Образец II проработал, в общем, более 50 час. и его активность заметно не уменьшилась.

Объемная скорость пропускания окиси мезитила вычислялась в литрах на литр катализатора в час. Время контакта ( $\tau$ ) с катализатором вы-



Фиг. 1. Влияние температуры на гидролитическое расщепление окиси мезитила:  $\bigcirc$  — выход ацетона;  $\triangle$  — выход уксусной кислоты. I и II — образцы катализатора



Фиг. 2. Влияние относительного количества воды на гидролитическое расщепление окиси мезитила:  $\bigcirc$  — выход ацетона;  $\triangle$  — выход уксусной кислоты

числялось из суммарного объема паров воды и окиси мезитила, прошедшего через катализатор, по формуле:

$$\tau_{\text{сек}} = \frac{V \cdot 3600}{M \cdot 22400},$$

где  $V$  — объем катализатора в миллилитрах;  $\frac{M}{3600}$  — число молей воды и окиси мезитила, пропущенных через катализатор в секунду. Изменение объема паров с изменением температуры в расчетах не учитывалось.

2. Реакция гидролитического расщепления окиси мезитила проводилась в интервале температур 250—450°. Как видно из табл. 1 и фиг. 1, при молярном отношении вода : окись мезитила, равном 6,3 : 1, и времени контакта 9,5 сек. с повышением температуры реакции возрастает степень превращения окиси мезитила в ацетон. На образце II выход ацетона в одних и тех же условиях был значительно больше, чем на образце I. Максимальное превращение окиси мезитила в ацетон (48%) на образце I наблюдалось при 350°, а на образце II — при 400° (70%). Дальнейшее повышение температуры до 450° или снижение ее до 250° приводит к уменьшению выхода ацетона. Образование уксусной кислоты во всех опытах было незначительным. Максимальный выход ее на образце I составил 5,2% при 400°, а на образце II — 2,1% при 450°.

Влияние молярного отношения вода : окись мезитила показано в табл. 2 и на фиг. 2. Опыты проводились при оптимальных для каждого

Таблица 2

Влияние молярного отношения вода : окись мезитила на гидролитическое расщепление окиси мезитила

Время контакта 10 сек.

№ опыта	Образец катализатора	Молярное отношение вода : окись мезитила	Температура °C	Объемная скорость пропускания окиси мезитила в час <sup>-1</sup>	Выход продуктов реакции в % от теорет.		Непрореагировавшая окись мезитила в %
					ацетон	уксусная кислота	
1	I	3,3 : 1	350	0,48	46	1,6	45
2	I	6,3 : 1	350	0,25	48	3,0	44
3	I	9,9 : 1	350	0,16	61	—	28
4	II	1,3 : 1	400	0,78	45	1,2	—
5	II	2,0 : 1	400	0,78	52	1,3	34
6	II	6,3 : 1	400	0,25	70	2,0	—
7	II	9,9 : 1	400	0,16	72	1,2	24
8	II	12,7 : 1	400	0,12	77	1,4	15

образца температурах: для образца I — при 350°, а для образца II — при 400°. Время контакта во всех опытах было ~10 сек. Из табл. 2 и фиг. 2 видно, что при увеличении молярного отношения вода : окись мезитила от 1,3 : 1 до 12,7 : 1 степень превращения окиси мезитила в ацетон на катализаторе II возрастает с 45 до 77%, а степень превращения в уксусную кислоту и изобутилен не изменяется. Аналогичное влияние увеличения относительного количества воды наблюдалось и на катализаторе I. Превращение в ацетон сильно возрастает при увеличении времени контакта с 2 до 4 сек. (табл. 3, фиг. 3). Затем влияние времени контакта уменьшается. На превращение окиси мезитила в уксусную кислоту время контакта существенно не влияет.

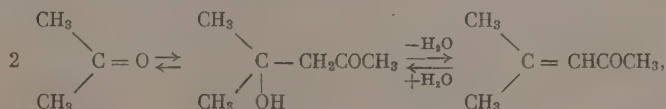
Таблица 3

Влияние времени контакта на гидролитическое расщепление окиси мезитила  
Температура 400°, катализатор II

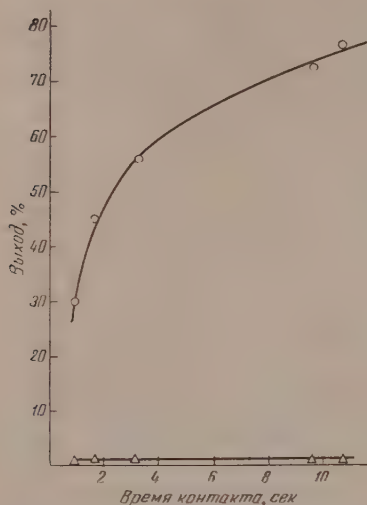
№ опыта	Молярное отношение вода : окись мезитила	Объемная скорость пропускания окиси мезитила в час <sup>-1</sup>	Время контакта в сек.	Выход продуктов реакции в % от теорет.		Непрореагировавшая окись мезитила в %
				ацетон	уксусная кислота	
1	22,4 : 1	0,78	1,0	30	1,6	—
2	12,7 : 1	0,78	1,7	45	1,5	—
3	6,3 : 1	0,78	3,2	56	1,2	37
4	9,9 : 1	0,16	9,7	72	1,2	24
5	12,7 : 1	0,12	10,7	77	1,4	15

Были проведены два опыта по жидкофазному гидролитическому расщеплению окиси мезитила при повышенных температуре и давлении. В автоклав загружались катализатор I и смесь воды с окисью мезитила в молярном отношении 25 : 1. Смесь нагревалась при вращении в течение 1 часа при 200°. Выход ацетона составил 29,5%. Кислых продуктов обнаружено не было. В опыте без катализатора в тех же условиях выход ацетона составил 20,5%. Как уже указывалось выше, при проведении реакции в отсутствие катализатора в паровой фазе в сходных условиях окись мезитила не расщеплялась [7].

3. Поскольку процесс конденсации обратим:

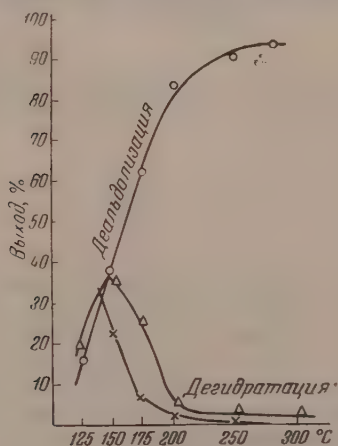


то гидролитическое расщепление  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасыщенных кетонов должно проходить в обратном порядке через те же стадии гидратации и деальдолизации. Действительно, в присутствии  $H^+$ - и  $OH^-$ -ионов удавалось задержать процесс на промежуточной стадии гидратации с образованием альделей и кетолов [9]. Учитывая, что в наших опытах на фосфате кальция окись мезитила превращается в том же направлении, что и в присутствии  $H^+$ - и  $OH^-$ -ионов, можно было предположить, что на твердом катализаторе реакция протекает также через стадию гидратации. Для подтверждения этого предположения нами исследовалась реакция деальдолизации диацетонового спирта на фосфате кальция. Опыты проводились на описанной выше установке проточного типа с 20 мл контакта (образец II). Диацетоновый спирт имел следующие константы:  $t$  кип.  $63-64^\circ$  (11 мм);  $n_D^{20}$  1,4312. Непрореагировавший диацетоновый спирт определялся оксимным методом в присутствии метилоранжа.

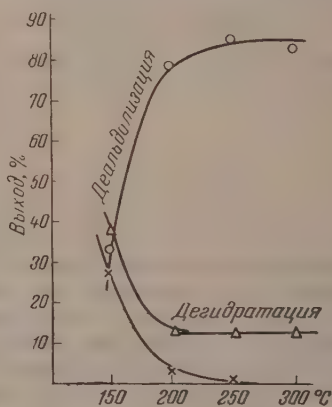


Фиг. 3. Влияние времени контакта на гидролитическое расщепление окиси мезитила:  $\circ$  — выход ацетона;  $\Delta$  — выход уксусной кислоты

и временем контакта 10 сек. Из табл. 4 и фиг. 4 видно, что уже при  $125^\circ$  (ниже температуры кипения) диацетоновый спирт претерпевает пре-



Фиг. 4. Влияние температуры на превращения диацетонового спирта:  $\circ$  — выход ацетона;  $\Delta$  — выход окиси мезитила;  $\times$  — количество непрореагировавшего диацетонового спирта



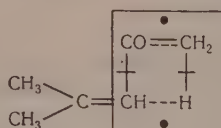
Фиг. 5. Влияние температуры на превращения диацетонового спирта:  $\circ$  — выход ацетона;  $\Delta$  — выход окиси мезитила;  $\times$  — количество непрореагировавшего диацетонового спирта

вращение в двух направлениях: дегидратации в окись мезитила и деальдолизации в ацетон. При температурах 125 и  $150^\circ$  оба процесса протекают

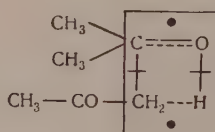




Сопоставляя результаты, полученные с тремя различными твердыми катализаторами: типа «твердая фосфорная кислота», алюмосиликатом и фосфатом, мы видим, что первый контакт почти не ускоряет реакцию взаимодействия окиси мезитила с водой, а вызывает крекинг молекулы окиси мезитила с разрывом С—С-связи в  $\alpha$ -положении к карбонильной группе. Это превращение может быть представлено дублетной схемой:



Трехзамещенный фосфат кальция, наоборот, подобно  $H^+$ - и  $OH^-$ -ионам, ускоряет почти исключительно реакцию гидратации окиси мезитила с последующей деальдолизацией образующегося диацетонового спирта. При этом идет расщепление С—С-связи в  $\beta$ -положении к карбонилу по схеме:



Алюмосиликатный катализатор занимает промежуточное положение.

### ВЫВОДЫ

1. Исследовалось парофазное превращение окиси мезитила в диацетонового спирта в присутствии трехзамещенного фосфата кальция.
2. Установлено, что подобно  $H^+$ - и  $OH^-$ -ионам, фосфат кальция селективно катализирует реакцию парофазного гидролитического расщепления окиси мезитила в ацетон.
3. Найдено, что деальдолизация диацетонового спирта на этом катализаторе протекает полнее и в более мягких условиях, чем гидролитическое расщепление окиси мезитила.
4. Результаты нашей работы показывают, что как и при гомогенном катализе, гидролитическое расщепление окиси мезитила на твердом катализаторе протекает через стадию гидратации, лимитирующей общую скорость процесса.

Институт органической химии  
им. Н. Д. Зелинского  
Академии наук СССР

Поступило  
5.III.1957

### ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Х. Фрейдлин, А. А. Баландин и Г. А. Фридман, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1958, 145.
2. Л. Х. Фрейдлин и А. М. Левит, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1952, 163.
3. Л. Х. Фрейдлин и А. М. Левит, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1951, 625.
4. A. Zangirölami, Ann. chim. applicata 24, 346 (1934).
5. S. H. McAllister, Wm. A. Bailey, C. M. Bouton, J. Amer. Chem. Soc. 62, 3210 (1940).
6. М. Я. Каган и В. Б. Фальковский, Докл. АН СССР, № 2, 131 (1947).
7. М. Я. Каган и Р. И. Саваченко, Ж. общ. химии 19, 1089 (1949).
8. А. М. Левит и Л. Х. Фрейдлин, Заводск. лаборатория, № 2, 244 (1950).
9. В. И. Есафов, Ж. общ. химии 9, 1841 (1939).
10. В. И. Есафов, Ж. общ. химии 20, 1050 (1950).
11. Л. Х. Фрейдлин и В. З. Шарф, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1957, 512.

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Г. В. БЫКОВ

### ЗАВИСИМОСТЬ МЕЖДУ ЭЛЕКТРОННЫМИ ЗАРЯДАМИ И ДЛИНАМИ $\sigma$ -СВЯЗЕЙ

Как было показано автором [1], укорочение связи, обладающей  $\pi$ -электронным зарядом, по сравнению с принятой за стандарт  $\sigma$ -связью, прямо пропорционально этому заряду. Для связей C—C было показано также, что влияние колебаний в  $\sigma$ -электронном заряде на длину связи относительно столь незначительно, что им в расчетах можно пренебрегать. Что касается других связей, то для них этот вопрос по существу остался открытым. Однако за последние годы был накоплен ценный материал по длинам связей у насыщенного атома углерода и, несмотря на то, что имеющиеся данные иногда довольно противоречивы, можно уже теперь сделать некоторые обобщения.

1. С несомненностью установлено, что по мере накопления атомов галогенов, кроме йода, при одном и том же атоме углерода, все связи этого атома укорачиваются [2, 3]. Этот эффект до сих пор не получил убедительного объяснения. Поэтому, чтобы не усложнять изучения зависимости длин связей от их  $\sigma$ -электронных зарядов, подобно рода молекулы далее рассматриваться не будут.

2. Установлено также, что связи углерода с галогенами удлиняются под влиянием сопряжения с этиленовой или ацетиленовой связью. Однако и эти факты не получили никакого объяснения, если не считать тривиального соображения о том, что значение межатомного расстояния углерод — галоген определяется влиянием ближайшего окружения, а в первую очередь атомов, непосредственно связанных с данным атомом углерода [4].

3. Как видно из табл. 1 и 2, подобная закономерность имеет место не только относительно связей C—X (X — галоген), но также относительно связей C—C и C—H. Имеет место, однако, не только удлинение связей по сравнению со стандартной связью (C—C 1,542 Å в алмазе, C—H 1,093 Å в метане), но и укорочение: C—C в этане, C—Cl в циклопропилхлориде, C—H в трехчленных циклах. Все эти факты находят себе объяснение, аналогичное тому, которое было дано для межатомных расстояний в ненасыщенных соединениях, а именно: укорочение  $\sigma$ -связи тем больше, чем больше ее  $\sigma$ -электронный заряд и наоборот. А так как последний находится в зависимости от электроотрицательностей атомов, образующих данную связь и непосредственно к ней примыкающих, то о длине связи можно судить по их электроотрицательностям.

Так как электроотрицательность ацетиленового углерода выше, чем этиленового, и, тем более, выше, чем насыщенного (табл. 2) связи C—X в пропаргил- и аллилгалогенидах должны быть длиннее, чем в  $\text{C}_2\text{H}_3\text{X}$ . При этом следует ожидать, что связь C—Cl в пропаргилхлориде окажется, после уточнения экспериментальных данных, длиннее связи C—Cl в аллилхлориде. Как следует из данных о частотах циклопропана [29], в малых циклах связи C—H, а следовательно и C—X, обладают повышенным  $\sigma$ -электронным зарядом. Этот вывод прекрасно подтверждается на примере циклопропилхлорида (табл. 1) и других трехчленных циклов (табл. 2). В этане, в котором  $\sigma$ -электронный заряд связи C—C  $A_{\text{CC}}^{\sigma} = 2,27 e$  (электрона) [27], следует ожидать некоторого укорочения связи C—C по сравнению со стандартной, а в  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$  и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{X}$  — некоего удлинения, что подтверждается данными табл. 1.

4. Для выражения зависимости между длинами и  $\sigma$ -электронными зарядами связей C—H можно предложить формулу

$$l_{\text{CH}} = 1,093 - \Delta_{\text{CH}}^{\sigma} (A_{\text{CH}}^{\sigma} - 2),$$

аналогичную той, которая была использована для расчета длин связей C—H по их  $\pi$ -электронным зарядам. Подставив в нее значения  $A_{\text{CH}}^{\sigma} = 1,8375 e$  и  $l_{\text{CH}} = 1,112 \text{ Å}$  для метилацетилена (табл. 2), находим:  $\Delta_{\text{CH}}^{\sigma} = 0,117 \text{ Å} / e$ . Пользуясь значе-

ниями электронных зарядов связей, вычисленных при помощи электроотрицательностей [27] или другими методами [26, 29], можно рассчитать по этой формуле длины связей (табл. 2). Прекрасное совпадение имеет место для метилгалогенидов, кроме фтора, электроотрицательность которого, очевидно, завышена, на что дают намок и расчеты дипольных моментов [30]. Одинаковое значение  $\chi_{\text{CH}} = 1,113$  [16] в трех галогенидах сомнительно, а на основании наших расчетов его вообще надо за-

Таблица 1

Формула соединения	Связь	Длина связи в Å	Формула соединения	Связь	Длина связи в Å
$\text{CH} \equiv \text{C} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$	C — Cl	1,82 [5]	$\text{CH}_2 = \text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{J}$	C — J	$2,18 \pm 0,03$ [4,7]
$\text{CH}_2\text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$	C — Cl	1,82; 1,81 [4]	$\text{CH}_2 = \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$	C — C	$1,5479 \pm 0,0015$ [9]
$\text{CH}_2 = \text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$	C — Cl	$1,796 \pm 0,015$ [6]	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$	C — C	$1,5495 \pm 0,0005$ [10]
		$1,80$ [4]; $1,825 \pm 0,025$ [7]	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$	C — C	$1,5495 \pm 0,0005$ [11]
$\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHCl}$	C — Cl	1,755 [8]	$\text{CH}_3\text{CH}_3$	C — C	1,535 [12]
$\text{CH}_2 = \text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$	C — Br	$1,97$ [4]; $2,00 \pm 0,02$ [7]			

\* C — Cl в  $\text{CH}_3\text{Cl}$  1,782, C — Br в  $\text{CH}_3\text{Br}$  1,938 и C — J в  $\text{CH}_3\text{J}$  2,140 Å [2].

Таблица 2

Формула соединения	Длина связи C — H в Å		Электроотрицательность атома X в $\text{CH}_3\text{X}$	Электронный заряд связи C — H
	эксперим.	расчет		
$\text{CH}_3\text{C} \equiv \text{CH}$	1,1124 [13]	—	1,776 [26]	1,8375
$\text{CH}_3\text{CH}_3$	1,110 [12]	1,098	1,19 [27]	1,955
$\text{CH}_3\text{F}$	$1,109 \pm 0,010$ [2]	$1,113 - 1,122$	$1,85 - 2,31$ [27]	$1,825 - 1,753$
	$1,106 \pm 0,001$ [14]			
	$1,095 \pm 0,010$ [15]			
$\text{CH}_3\text{Cl}$	$1,103 \pm 0,010$ [2]	$1,103 - 1,104$	$1,39 - 1,43$ [27]	$1,911 - 1,903$
	1,113 [16]			
$\text{CH}_3\text{Br}$	$1,101 \pm 0,010$ [2]	$1,101 - 1,103$	$1,29 - 1,37$ [27]	$1,932 - 1,945$
	1,113 [16]			
$\text{CH}_3\text{J}$	$1,100 \pm 0,010$ [2]	$1,097 - 1,100$	$1,15 - 1,24$ [27]	$1,964 - 1,943$
	1,113 [16]			
$\text{CH}_3\text{OH}$	$1,096 \pm 0,010$ [17, 18]	$1,109 - 1,117$	$1,62 - 2,03$ [27]	$1,866 - 1,797$
	1,098 [19]			
$\text{CH}_3\text{SH}$	$1,104 \pm 0,002$ [20, 21]	$1,098 - 1,101$	$1,19 - 1,30$ [27]	$1,955 - 1,930$
	$1,091 \pm 0,01$ [22]			
$\text{CH}_3\text{SiH}_3$	$1,093 \pm 0,005$ [23]	$1,088 - 1,090$	$0,83 - 0,9$ [28]	$2,044 - 2,026$
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	$< 1,093$ [24]	1,081	—	2,1 [29]
$\text{CH}_3\text{NDCH}_3$	1,083 [25]	—	—	2,085
$\text{CH}_3\text{OCH}_3$	1,082 [2]	—	—	2,094
$\text{CH}_3\text{SCH}_3$	1,078 [2]	—	—	2,128
$(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{C} (\text{CH}_3)_2$	—	1,101	1,275 [26]	1,934
$(\text{CH}_3)_2\text{C} - \text{H}$	—	1,107	1,19 [27]	1,88 [27]
$(\text{CH}_3)_2\text{CH} - \text{H}$	—	1,104	1,19 [27]	1,91 [27]
$\text{CH}_3\text{NH}_2$	—	$1,104 - 1,111$	$1,40 - 1,70$ [27]	$1,909 - 1,849$
$\text{CH}_3\text{Li}$	—	$1,076 - 1,072$	$0,4 - 0,5$ [28]	$2,176 - 2,143$

браковать. Завышена, по-видимому, электроотрицательность кислорода. Безусловно завышена длина связи C — H в этане, но она определена недостаточно надежным методом. Рассчитанная длина связи C — H в циклопропане находится в хорошем соответствии с экспериментальными значениями ее для других трехчленных циклов. Формула позволяет вычислить  $\sigma$ -электронные заряды связей C — H в этих циклах. В табл. 2 приведены также рассчитанные длины связей в ряде соединений, в которых они еще не были определены экспериментально.

5. Нетрудно видеть, что явления сверхсопряжения естественным образом объясняются существованием зависимости между  $\sigma$ -электронными зарядами, а следовательно



но и свойствами связей С—Н, с одной стороны, и электроотрицательностями примыкающих к ним атомов — с другой. О трудностях, с которыми встречаются пока при квантово-механическом истолковании этих явлений, можно судить по тому, что приходится прибегать к такому произвольному приему, как рассмотрение трех водородных атомов метильной группы в качестве одного «псевдоатома» — донора  $\pi$ -электрона [31].

## ВЫВОДЫ

Выявлена зависимость между электронными зарядами и длинами  $\sigma$ -связей насыщенного атома углерода, позволяющая объяснить и корректировать имеющиеся данные по межатомным расстояниям.

Институт истории естествознания и техники  
Академии наук СССР

Поступило  
8.III.1958

## ЛИТЕРАТУРА

1. Г. В. Быков, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1951, 823; 1952, 367; 1956, 531; 1958, 822, 827\*.
2. В. Горди, В. Смит и Р. Трамбаруло, Радиоспектроскопия, М., 1955, стр. 388 и сл.
3. М. В. Волькенштейн, Строение и физические свойства молекул, М.—Л., 1955, стр. 123.
4. П. А. Акишин, Л. В. Вилков и В. М. Татевский, Вестн. Моск. ун-та № 1, 143 (1957).
5. L. Pauling, W. Gordy, J. H. Saylor, J. Amer. Chem. Soc. 64, 1753 (1942).
6. K. Kuchitsu, Bull. Chem. Soc. Japan 30, 391 (1957).
7. H. J. M. Bowen, A. Gilchrist, L. E. Sutton, Trans. Faraday Soc. 51, 1341 (1955).
8. J. P. Friend, R. F. Schneider, B. P. Dailey, J. Chem. Phys. 23, 1557 (1955).
9. R. G. Lerner, B. P. Dailey, J. Chem. Phys. 26, 678 (1957).
10. R. S. Wagner, B. P. Dailey, J. Chem. Phys. 26, 1588 (1957).
11. R. S. Wagner, B. P. Dailey, N. Solimene, J. Chem. Phys. 26, 1593 (1957).
12. K. Hedberg, V. Schomaker, J. Amer. Chem. Soc. 73, 1482 (1951).
13. L. F. Thomas, E. I. Sherrard, J. Sheridan, Trans. Faraday Soc. 51, 619 (1955).
14. F. A. Andersen, B. Bak, S. Brodersen, J. Chem. Phys. 24, 989 (1956).
15. R. L. Livingston, Annual Rev. Phys. Chem. 5, 395 (1954).
16. S. L. Miller, L. C. Aamodt, G. D. Dousmanis, C. H. Townes, J. J. Kraitchman, J. Chem. Phys. 20, 1112 (1952).
17. P. Venkateswarlu, W. Gordy, J. Chem. Phys. 23, 1200 (1955).
18. T. Nishikawa, J. Phys. Soc. Japan 11, 781 (1956).
19. J. D. Swalen, J. Chem. Phys. 23, 1739 (1955).
20. R. W. Kilb, J. Chem. Phys. 23, 1736 (1955).
21. N. Solimene, B. P. Dailey, J. Chem. Phys. 23, 124 (1955).
22. T. Kojima, T. Nishikawa, J. Phys. Soc. Japan 12, 680 (1957).
23. R. W. Kilb, L. Pierce, J. Chem. Phys. 27, 108 (1957).
24. H. H. Grunthard, R. C. Lord, T. K. McCubbin, J. Chem. Phys. 25, 768 (1956).
25. T. E. Turner, V. C. Fiora, W. M. Kendrick, J. Chem. Phys. 23, 1966 (1955).
26. Г. В. Быков, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1958, 773.
27. Г. В. Быков, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1956, 1342; Ж. физ. химии, 31, 501 (1957).
28. Б. В. Некрасов, Ж. общ. химии 16, 1797 (1946).
29. Г. В. Быков, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1958, 771\*\*.
30. Г. В. Быков, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1956, 1435.
31. C. A. Coulson, V. A. Crawford, J. Chem. Soc. 1953, 2052.

\* В этой статье на стр. 829 в строке 1 снизу должно быть „соединенных“, в табл. 2 в графе для  $l$  в строке 4 сверху должно быть „1,171“, в графе для  $A^{\pi}$  между строками 12 и 13 снизу должно быть „0,10“, на стр. 830 в строке 14 сверху должно быть „ $3,5 \pm 0,5$ “, в строках 26 и 30 „в систему“, вместо «систему», на стр. 831 в табл. 3 в последней строке должно быть „=N—O—“, а в примечании „№ 16 в табл. 2“.

\*\* На этой странице в строке 6 снизу вместо  $A_{CH}^{\pi}$  должно быть  $A_{CH}^{\pi\pi}$ .

Ю. Б. КАГАН, А. Н. БАШКИРОВ, Ю. Б. КРЮКОВ, С. М. ДОКТЕВ и Н. А. ОРЛОВА

О МЕХАНИЗМЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ ПЛАВЛЕННЫХ ЖЕЛЕЗНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ СИНТЕЗА ИЗ СО И Н<sub>2</sub>

Ранее нами было показано [1], что плавленные железные катализаторы синтеза углеводородов из СО и Н<sub>2</sub>, восстановленные водородом при 1000°, непосредственно после восстановления активностью не обладают. Только в рабочих условиях синтеза при пропускании газовой смеси СО + Н<sub>2</sub> катализатор постепенно (за 18—20 час.) приобретает высокую активность. Такая разработка катализатора обусловлена одновременным протеканием в условиях синтеза ряда конкурирующих реакций между компонентами реакционной смеси, с одной стороны, и железом и его соединениями на поверхности катализатора, с другой (карбидирование железа и гидрирование его карбидов, окисление железа водой и восстановление окислов железа окисью углерода и др.). В результате протекания таких конкурирующих реакций металлическое железо в условиях синтеза многократно генерируется из своих соединений, и на поверхности работающего катализатора устанавливается некоторое динамическое равновесие поверхностных фаз различного химического состава. Следствием этих процессов и является активирование или «разработка» катализатора.

Однако ни само железо, ни какое-либо из его соединений на поверхности ставшего активным катализатора сами по себе не являются носителями каталитической активности. Активно только сочетание образовавшихся в ходе синтеза поверхностных фаз — железо, его окислы и карбиды. Железо и его соединения, находящиеся на поверхности активного катализатора, по своим свойствам заметно отличаются от железа, получаемого при высокотемпературном восстановлении катализаторов, и от соединений на основе такого железа. Это различие в свойствах проявляется в более быстрой, по сравнению со свежевосстановленными, разработке катализаторов, которые после завершения активирования обрабатывались водородом и затем непосредственно или после предварительного карбидирования снова испытывались в синтезе.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Представлялось существенным установить, какие новые физические и химические свойства приобретает катализатор в процессе активирования, осуществляющегося в ходе синтеза. С этой целью исследованию были подвергнуты два образца одного и того же катализатора состава  $(100\text{Fe}_3\text{O}_4 + 6\text{Al}_2\text{O}_3 + 4,2\text{SiO}_2 + 1,2\text{K}_2\text{O}) + 0,5 \text{ Cr}$ : 1) образец непосредственно после восстановления при 1000° и 2) образец, который после этого восстановления был разработан в условиях синтеза до высокой активности и затем обработан водородом с целью восстановления окислов железа и гидрирования его карбидов. Были определены удельные поверхности обоих образцов и измерены скорости окисления водой содержащегося в них железа, а также скорости восстановления окисью углерода полученных при этом окислов железа. Были измерены, кроме того, скорости обуглероживания обоих образцов окисью углерода и скорости гидрирования образовавшихся при этом карбидов железа. Скорости перечисленных реакций оценивались по глубине превращений, достигаемой за равные промежутки времени.

Таблица

Изменение свойств плавленного железного катализатора в результате его разработки в условиях синтеза углеводородов из СО и Н<sub>2</sub>

Образец катализатора	Удельная поверхность в $\text{г/м}^2$	Степень окисления водой при 320° в %		Степень карбидирования окисью углерода при 320° в %		Степень гидрирования карбидов при 320° и 5 <i>атм</i> в %		Степень восстановления окислов железа окисью углерода при 340° и 6 <i>атм</i> в %	
		За время от начала опыта в мин.							
		15	60	15	60	60	120	60	
Непосредственно после восстановления	1,1	0,5	1,0	1,7	5,3	2,4	6,8	27	
Обработанный водородом после завершения разработки	2,4	1,3	2,4	3,9	8,9	8,8	17,2	38	

Из данных таблицы видно, что в результате разработки катализатора в условиях синтеза его удельная поверхность возросла примерно в два раза. Одновременно за-

метно повысились скорости всех изучавшихся реакций. В частности, скорости реакций окисления железа водой и гидрирования его карбидов на начальных этапах своего протекания возросли примерно в 3—4 раза. Из этого следует, что в результате наблюдаемого активирования происходит увеличение реакционной способности железа и его соединений, находящихся на поверхности катализатора, в их реакциях с компонентами реакционной смеси. Повышенная реакционная способность этих соединений является, по-видимому, необходимой предпосылкой высокой активности катализатора в синтезе. Этот вывод подтверждается экспериментальными данными, опубликованными некоторыми из нас ранее. Было показано, что при снижении температуры восстановления плавяного железного катализатора с 1000 до 450° скорости соответствующих реакций возрастают в десятки раз, удельная поверхность увеличивается в шесть раз и катализатор проявляет высокую активность в синтезе уже на самом начальном этапе испытания. Активность в синтезе катализаторов различного состава изменяется, как правило, в соответствии с изменением их реакционной способности в реакциях взаимодействия с водяным паром.

Совокупность накопленных экспериментальных данных позволяет предположить наличие прямой зависимости между каталитическим синтезом из CO и H<sub>2</sub> и реакциями, протекающими между железом и его поверхностными соединениями, с одной стороны, и компонентами реакционной смеси, с другой, и высказать гипотезу о сопряженном механизме каталитического действия рассматриваемых катализаторов. То обстоятельство, что в синтезе активно только некоторое сочетание поверхностных фаз, находящихся в состоянии динамического равновесия, означает, что катализатор активен только тогда, когда одновременно протекает ряд конкурирующих реакций между веществом катализатора и компонентами реакционной смеси, т. е. окисью углерода, водородом и продуктами их каталитического взаимодействия. Повышение активности катализатора с ростом реакционной способности его поверхностных фаз означает, что катализатор тем активнее, чем большее число молекул CO и H<sub>2</sub> способно в условиях синтеза реагировать с железом и его поверхностными соединениями. В этих закономерностях и проявляется зависимость между рассматриваемыми реакциями и каталитическим синтезом из CO и H<sub>2</sub>.

Существо этой зависимости может быть представлено следующим образом. При наличии динамического равновесия поверхностных фаз на поверхности работающего катализатора имеются большой протяженности постоянно передвигающиеся межфазовые границы. В этих условиях велика вероятность того, что на разных сторонах соответствующих межфазовых границ, на каждом их участке, в реакции с веществом катализатора одновременно вступают молекулы CO и молекулы H<sub>2</sub>. В ходе этих реакций молекулы окиси углерода и водорода приобретают, по-видимому, свойства, облегчающие их взаимодействие. Вследствие этого на межфазовых границах на поверхности работающего катализатора всегда имеются молекулы CO и H<sub>2</sub> в особо активном для синтеза состоянии. При наличии необходимого геометрического соответствия эти молекулы вместо реакции с соответствующими соединениями железа могут прореагировать между собой, образуя первичный комплекс, кладущий начало росту углеводородной цепи. Находящиеся в активном состоянии молекулы CO и H<sub>2</sub> кроме непосредственного взаимодействия между собой могут вступать также в другие реакции, протекающие в ходе синтеза. Естественно, что катализатор должен быть тем активнее, чем большее число молекул CO и H<sub>2</sub> способно в единицу времени в условиях синтеза вступать в реакцию с железом и его поверхностными соединениями, что находится в согласии с данными опыта.

#### ВЫВОДЫ

1. В результате происходящего в условиях синтеза из CO и H<sub>2</sub> активирования или разработки плавяных железных катализаторов, восстановленных водородом при 1000°, происходит увеличение реакционной способности железа и его поверхностных соединений, проявляющееся при их взаимодействии с CO, H<sub>2</sub> и другими компонентами реакционной смеси.

2. Выдвинута гипотеза о сопряженном механизме каталитического действия железных катализаторов, согласно которой синтез из CO и H<sub>2</sub> индуцируется реакциями окиси углерода и водорода с железом и его соединениями на поверхности работающего катализатора.

Институт нефти  
Академии наук СССР

Поступило  
8.IV.1958

#### ЛИТЕРАТУРА

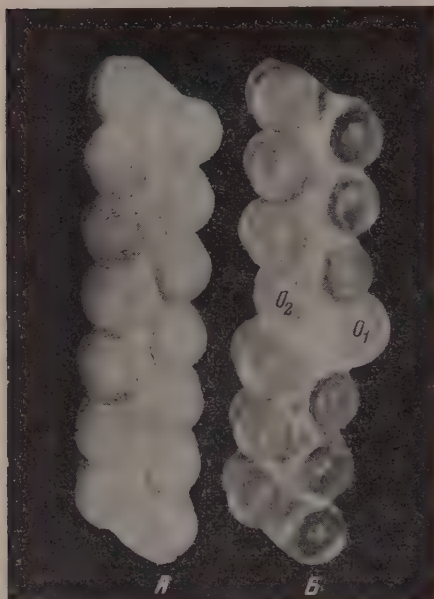
1. Ю. Б. Каган, А. Н. Башкиров, Ю. Б. Крюков и С. М. Локтев, Химия и технология топлив и масел, № 3, 14 (1958).



Ю. В. МНЮХ

# РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИЭФИРА ЭЙКОЗАНДИОЛА И ДЕКАМЕТИЛЕНДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Цель настоящего исследования состояла в выяснении тех отличий, которые имеют место в структуре «полиэтиленового» типа с ромбической подъячейкой (т. е. ячейкой, построенной на векторах повторяемости метиленовых групп) при введении в молекулярную цепь заместителей. Модели молекул полиэфира и полиэтилена показаны на фиг. 1.



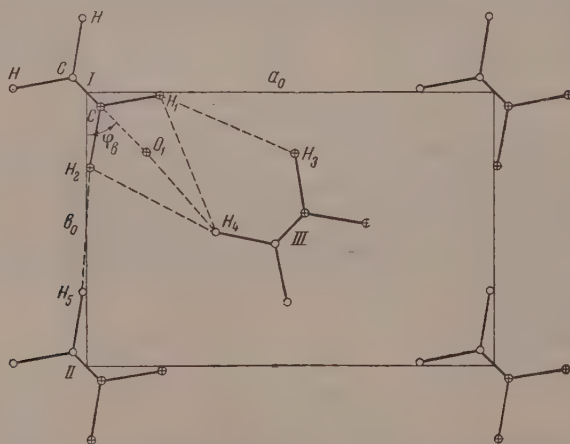
## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В случаях, аналогичных рассматриваемому, когда относительное число атомов кислорода в молекуле невелико, структура сохраняет подъячейку, почти совпадающую по своим размерам с элементарной ячейкой ромбической модификации полиэтилена [1]. Для исследованного нами полиэфира эйкозандиола и декаметиленидикарбоновой кислоты были найдены следующие параметры подъячейки:  $a_0 = 7,407 \pm 0,005$  Å;  $b_0 = 4,975 \pm 0,005$  Å,  $c_0 = 2,513 \pm 0,005$  Å.

Расчет сечения  $z = \frac{1}{4}$  электронной плотности (знаки структурных

Фиг. 1. А. Модель молекулы полиэтилена. Б. Модель молекулярной цепочки линейного полиэфира. Атом кислорода С=О группы обозначен О<sub>1</sub>. Атом кислорода О<sub>2</sub> как бы «подменяет» собой одну из СН<sub>2</sub>-групп

амплитуд заимствованы из работы [1]) показал, что угол наклона плоскости зигзага молекулы к оси  $b_0$  составляет не  $41,2^\circ$ , как найдено для полиэтилена, а  $36^\circ$ . Причину такого поворота можно понять, если проанализировать плотную упаковку молекул поли-



Фиг. 2. Ромбическая подъячейка. Оси молекул перпендикулярны чертежу

эфира в сечении  $xy$ . В таблице (см. также фиг. 2) дано сравнение межмолекулярных расстояний в структуре полиэфира для двух случаев: гипотетического, когда  $\varphi_b = 41,2^\circ$  и



реального, когда  $\varphi_b = 36^\circ$ . Очевидно, что угол  $36^\circ$  является компромиссным, так как уменьшение его вызвало бы слишком сильное сокращение межмолекулярного расстояния  $H_1 - \dots - H_3$ , а увеличение — межмолекулярного расстояния  $O_1 - \dots - H_4$ .

При расчете ряда электронной плотности была введена изотропная поправка на тепловые колебания. При этом фактор достоверности  $R = \frac{\sum (F_{\text{изм}} - F_{\text{выч}})}{(\sum_{\text{изм}})} = 14\%$ .

В работе [1] для структуры политена были получены большие расхождения между измеренными и вычисленными интенсивностями и сделана попытка теоретически их обосновать анизотропией тепловых колебаний и несферичностью электронного облака  $CN_2$ -групп. Нами выяснено, что причина расхождения кроется в неучете атомов водорода в расчетных значениях интенсивностей.

Автор приносит благодарность А. И. Китайгородскому за руководство данной работой.

### ВЫВОДЫ

Приведении в структуру «полиэтиленового» типа небольшого числа эфирных групп основной мотив ее сохраняется. Молекулярные цепи при этом поворачиваются около оси  $c_0$ , допуская достаточно хорошую упаковку атомов кислорода  $C=O$ -групп. Учет атомов водорода в расчетных значениях интенсивностей в структуре такого рода является обязательным.

Институт элементоорганических соединений  
Академии наук СССР

Поступило  
13.III.1958

### ЛИТЕРАТУРА

1. C. W. B u n n, Trans. Faraday Soc. 35, 482 (1939).

Т а б л и ц а

Межмолекулярные расстояния  
в структуре полиэфира в Å

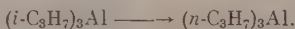
$d \text{ H} - \dots - \text{H}$	$\varphi_b = 41,2^\circ$	$\varphi_b = 36^\circ$
$H_1 - \dots - H_3$	2,48	2,33
$H_1 - \dots - H_4$	2,92	2,93
$H_2 - \dots - H_4$	2,86	3,04
$H_2 - \dots - H_5$	2,43	2,42
$O_1 - \dots - H_4$	2,26	2,36

## ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

### ПЕРЕГРУППИРОВКА АЛЮМИНИЙТРИАЛКИЛОВ

*Глубокоуважаемый редактор!*

Мы нашли на примере триизопропилалюминия и тривтор.бутилалюминия, что вторичные алюминийтриалкилы перегруппировываются при нагревании в первичные алюминийтриалкилы:



Описанный способ получения триизопропилалюминия из  $(i-C_3H_7)_2Hg$  и  $Al$  [1] дает не только триизопропилалюминий, как указывают авторы, а смесь триизопропилалюминия [т. кип.  $44-46^\circ$  (2 мм); т. пл.  $2^\circ$ ] и трипропилалюминия [т. кип.  $82-84^\circ$  (2 мм), не застывает при  $-70^\circ$ ], которая может быть разделена фракционированием. Триизопропилалюминий, полученный таким путем, при нагревании в запаянной трубке ( $110-130^\circ$ , 30 час.) надело превращается в трипропилалюминий. Триизопропилалюминий и трипропилалюминий были идентифицированы через соответствующие, пропиламеркургалогеениды ( $i-C_3H_7HgBr$ , т. пл.  $95-96^\circ$ ,  $n-C_3H_7HgBr$ , т. пл.  $135^\circ$ ;  $i-C_3H_7HgCl$ , т. пл.  $94-96^\circ$ ,  $n-C_3H_7HgCl$ , т. пл.  $145^\circ$ ). Тривтор.бутилалюминий, полученный при реакции (втор.  $C_4H_9$ ) $_2Hg$  с  $Al$ , в тех же условиях перегруппировывается в три-н. бутилалюминий. Однако в этом случае наблюдалось частичное образование  $\beta$ -бутилена и ди-н.бутилалюминийгидрида. Три-н.бутилалюминий был идентифицирован через н. бутиламеркурбромид, т. пл.  $136^\circ$  (втор.  $C_4H_9HgBr$ , т. пл.  $39^\circ$ ).

Л. И. Захаркин и О. Ю. Охлобыстин

Институт элементоорганических соединений  
Академии наук СССР

Поступило  
6.VI.1958

### ЛИТЕРАТУРА

1. K. S. Pitzer, H. S. Gutowsky, J. Amer. Chem. Soc. 63, 2204 (1946).

### АДСОРБЦИЯ МИКРОКОЛИЧЕСТВ РАДИОЭЛЕМЕНТОВ НА НЕИОНООБМЕННЫХ АДСОРБЕНТАХ

*Глубокоуважаемый редактор!*

Закономерности неионообменной адсорбции радиоэлементов до настоящего времени почти совершенно не изучены. Изучение этих закономерностей представляет большой интерес, поскольку процессы неионообменного поглощения радиоэлементов играют, по-видимому, не меньшую роль, чем ионообменная адсорбция.

Нами была изучена адсорбция  $Zr^{95}$ ,  $Nb^{95}$ ,  $Th^{234}$ ,  $Tl^{204}$  (1) и  $Cs^{137}$  на фторопласте-4 и парафине. Поверхности этих адсорбентов гидрофобны и не обладают ионообменными свойствами. Радиоэлементы в изученных условиях находились в ионно-лигандно-молекулярно-дисперсном состоянии. Адсорбция изучалась как функция концентрации  $HNO_3$  и солей  $NH_4NO_3$  и  $KNO_3$ . Оказалось, что в интервале от 0,1 до 3—5  $N HNO_3$ ,  $Zr^{95}$ ,  $Nb^{95}$ ,  $Th^{234}$  и  $Pa^{233}$  адсорбировались на фторопласте-4 и парафине в количестве 2—6% из 1 мл раствора на 1 см<sup>2</sup> адсорбента, причем адсорбция этих радиоэлементов возрастала в несколько раз при добавлении  $NH_4NO_3$  и  $KNO_3$ . Влияние солей в этом случае аналогично известному эффекту высаливания при экстракции из водной фазы в несмешивающийся растворитель. Адсорбция обусловлена, по-видимому, образованием в водной фазе нейтральных комплексов типа  $[Me(OH)_x(NO_3)_y]^\circ$ . При увеличении концентрации азотной кислоты от 3,5—5 до 12  $N$  адсорбция  $Zr^{95}$  и  $Th^{234}$  уменьшается до нуля, в то время, как адсорбция  $Nb^{95}$  и  $Pa^{233}$  изменяется незначительно. Такое различие в поведении указанных радиоэлементов можно объяснить комплексобразованием  $Zr^{95}$  и  $Th^{234}$  с  $HNO_3$ . При увеличении концентрации азотной кислоты эффект высаливания уменьшается, что имеет место и в процессах экстракции.

Аналогичные зависимости от концентрации азотной кислоты наблюдались рядом исследователей в случае так называемой «специфической» адсорбции  $Zr^{95}$ ,  $Nb^{95}$ ,  $Th^{234}$  и  $Ra^{233}$  на  $MnO_2$ ,  $SiO_2$ , угле, анионитах и других адсорбентах. Известно, что эти адсорбенты способны как к ионообменной, так и к ван-дер-ваальсовой адсорбции.

На основании полученных данных нам представляется, что «специфическую» адсорбцию можно рассматривать как молекулярную. Обнаруженное нами отсутствие адсорбции  $Cs^{137}$  и  $Tl^{204}$  (I) на фторопласте-4 и парафине из растворов азотной кислоты в интервале от 1 до 12  $N$  и в присутствии солей объясняется, по-видимому, сильно основным характером этих элементов, не образующих в изученных условиях незаряженных соединений.

Исследования в этом направлении продолжаются.

И. Е. Старик и И. А. Скульский

Радиевый институт  
им. В. Г. Хлопина  
Академии наук СССР

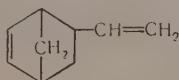
Поступило  
13.VI.1958

### ИЗОМЕРИЗАЦИЯ 2-ВИНИЛБИЦИКЛО-(2,2,1)ГЕПТЕНА-5 В СИСТЕМУ ТЕТРАГИДРОИНДЕНА

Глубокоуважаемый редактор

Недавно нами был получен 2-винилбицикло-(2,2,1)гептен-5 (I) [т. кип.  $140,4^\circ$  (760 мм);  $n_D^{20}$  1,4808;  $d_4^{20}$  0,8884; бромное число 243,5; найдено C 89,92%; H 10,16%] путем диеновой конденсации циклопентадиена с бутадиеном ( $145^\circ$ , 3 часа, выход 19%). Изучая его свойства, мы обнаружили, что он претерпевает новый тип изомеризации (проточная система,  $300^\circ$ , выход 50% или  $150^\circ$ , 88 час., выход 46–48%) в систему тетрагидроиндена [т. кип.  $1160,3^\circ$  (760 мм)];  $n_D^{20}$  1,4978;  $d_4^{20}$  0,9261; бромное число найдено 255,5; вычислено 266,1; найдено C 89,98%; H 10,13%; для  $C_9H_{12}$  вычислено C 89,96%; H 10,04%.

Доказано, что изомеризат имеет углеродный скелет тетрагидроиндена, так как при его гидрировании (Pt,  $20^\circ$ ) образуется гидриндан, а при дегидрировании (Pt,  $300^\circ$ ) — индан. Однако поскольку в инфракрасном спектре изомеризата\* обнаружены 3 линии в области  $700\text{—}750\text{ см}^{-1}$  и 4 линии в области  $1600\text{—}1660\text{ см}^{-1}$ , характеризующие колебания C=C-связей [710 (115), 732 (33), 750 (28), 1602 (4,8), 1617,5 (6,6), 1636,5 (8,2), 1655 (7,8)  $\text{см}^{-1}$ ] изомеризат, по-видимому, представляет собой смесь двух или трех изомеров (А, Б, В) с различным положением двойных связей:



(I)



А



Б



В

Эта изомеризация не протекает через стадию разложения I на исходные компоненты с последующим взаимодействием циклопентадиена—диенофила и бутадиена—диена, а по-видимому, происходит в результате разрыва связи C—C в эндометиленовом мостике и замыкания лпового кольца за счет винильной группы и углерода эндометиленового мостика; за этим следует стабилизация образовавшегося бирадикала. Наличие винильной группы необходимо для такой изомеризации, поскольку ни 5-этилбицикло-(2,2,1)гептен-2, ни 2-этилбицикло-(2,2,1)гептан подобной реакции не претерпевают.

А. Ф. Плате и Н. А. Беликова

Институт органической химии  
им. Н. Д. Зелинского  
Академии наук СССР

Поступило  
27.VI.1958

\* Спектральное исследование проведено А. В. Иогансеном во ВНИИ НП.

*Глубокоуважаемый редактор!*

Нам удалось впервые разделить на стереоизомеры 1,2-дифенилциклопропан и 1-фенил-2-циклопропилциклопропан; их свойства таковы: 1,2-дифенилциклопропан: цис-форма: т. кип.  $131,6-131,7^\circ$  (4,8 мм); т. заст.  $36,7^\circ$ ;  $n_D^{20}$  1,5887;  $d_4^{20}$  1,0290; транс-форма: т. кип.  $144,1-144,2^\circ$  (5,2 мм); т. заст.  $15,3^\circ$ ;  $n_D^{20}$  1,5997;  $d_4^{20}$  1,0346; 1-фенил-2-циклопропилциклопропан: цис-форма: т. кип.  $100,2-100,5^\circ$  (11 мм);  $n_D^{20}$  1,5330;  $d_4^{20}$  0,9574; транс-форма: т. кип.  $111,3-111,5^\circ$  (13,8 мм);  $n_D^{20}$  1,5371;  $d_4^{20}$  0,9585.

Мы исследовали спектры комбинационного рассеяния обеих пар стереоизомеров и обнаружили резкое увеличение (по сравнению с алкилбензолами) интегральных интенсивностей характеристических линий бензольного кольца ( $\Delta\nu \sim 1200$  и  $1600 \text{ см}^{-1}$ ), особенно ярко выраженное в спектрах 1,2-дифенилциклопропана. Этот эффект свидетельствует о наличии значительного сопряжения фенильных колец с трехчленным циклом; он был впервые экспериментально установлен нами на примере фенилциклопропана [1] и позднее обсужден в работе Левиной с сотрудниками [2]. Эффект сопряжения в спектрах належащих изомеров (см. выше) выражен заметно слабее. Это можно объяснить стерическими препятствиями, нарушающими наиболее выгодное для сопряжения расположение фенильных колец относительно трехчленного цикла. Простой расчет показывает, что такие препятствия возможны только для цис-изомеров. В соответствии с этим произведено в обоих случаях отнесение стереоизомеров к цис- и транс-формам, хотя это и не согласуется с правилом Ауверса-Скита. Более подробно настоящая работа будет опубликована позднее.

Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина, И. Л. Сафонова, В. Т. Алексанян и Х. Е. Стерин

Институт органической химии  
им. Н. Д. Зелинского Академии наук СССР и  
Комиссия по спектроскопии  
при Отделении физико-математических наук  
Академии наук СССР

Поступило  
19.VII.1958

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. Т. Алексанян, Х. Е. Стерин, М. Ю. Лукина, Л. Г. Сальникова и И. Л. Сафонова, Материалы X Всесоюзного совещания по спектроскопии, Львов, 1957, 1, стр. 64.
2. Р. Я. Левина, Ю. С. Шабаров, К. С. Шаназаров и Е. Г. Трещова, Вестн. Моск. ун-та, № 5, 145 (1957).



## ХРОНИКА

### НИКОЛАЙ НИКОЛАЕВИЧ КАЧАЛОВ

(К семидесятипятилетию со дня рождения)

Член-корреспондент Академии наук СССР, лауреат Сталинской премии, профессор Николай Николаевич Качалов начал свою трудовую деятельность в 1902 г. в качестве штейгера на уральских железных рудниках, а затем работал помощником заведующего угольной шахтой Донбасса вблизи Юзовки (г. Сталино). После окончания Горного института в 1911 г. Н. Н. Качалов поступил на Петербургский фарфоровый завод (ныне завод имени М. В. Ломоносова), где прошел путь от лаборанта до технического руководителя завода. В период 1911—1916 гг. Николаем Николаевичем на заводе была разработана технология получения мягкого фарфора, организован выпуск новых, высокохудожественных изделий и налажено совершенно новое в то время производство технического фарфора.

Во время первой мировой войны выявилась необходимость в организации в России производства оптического стекла. В августе 1914 г. Н. Н. Качалов начинает опыты по изысканию способов его изготовления. В этот период Н. Н. Качалов совместно с Н. С. Курнаковым, Д. С. Рождественским, В. Е. Тищенко, В. Е. Грум-Гржимайло и И. В. Гребенщиковым разрабатывает технологию производства оптического стекла, используя при этом опыт старых зарубежных европейских заводов. К концу 1916 г. первый в России завод оптического стекла был построен, однако вскоре, в период иностранной военной интервенции и гражданской войны, перешел на консервацию и был восстановлен лишь в 1923 г. С 1923 по 1930 гг. Н. Н. Качалов занимает пост технического руководителя завода оптического стекла. В этот период на заводе была разработана оригинальная, значительно более прогрессивная, технология производства оптического стекла, и Советская страна получила возможность полностью освободиться от его импорта. За тот же период на заводе было освоено производство ряда других видов технического стекла.

Наряду с исследованиями в области оптического и технического стекла Н. Н. Качалов продолжает работы и в области керамики. В 1918 г. при непосредственном участии Н. Н. Качалова был создан Государственный исследовательский керамический институт (Ленинград), в котором до 1930 г. Н. Н. Качалов работал как заместитель директора и как председатель ученой коллегии. Под руководством Н. Н. Качалова коллективами сотрудников ГИКИ и Лензоса было проведено обширное исследование по технологии получения шамотных масс, применяемых в стеклоделии, и детально изучены свойства высококачественных отечественных глин. Полученные в этом исследовании результаты изложены в труде «Шамотные массы», представляющем собой значительный вклад в науку о силикатах.

С 1930 г. Н. Н. Качалов — профессор Ленинградского технологического института имени Ленсовета, в котором была им организована кафедра стекла. В течение ряда лет Н. Н. Качалов совмещает работу на кафедре с работой в Государственном оптическом институте в должности заместителя директора по связи с промышленностью, а затем — строителя и руководителя опытного завода. В ЛТИ им. Ленсовета Н. Н. Качалов широко развернул научные исследования. Коллективом кафедры стекла под его руководством проведены большие работы, заложившие основы современного производства цветного стекла, разработана рецептура художественных эмалей, изучены свойства ряда стекол, созданы химически устойчивые стекла для лабораторной посуды и кислотоупорные эмали. С 1935 г. Н. Н. Качалов с сотрудниками ведет большие систематические исследования процессов шлифовки и полировки стекла. Незадолго до Великой Отечественной войны Н. Н. Качалов начал работы по изготовлению скульптур и архитектурно-художественных изделий из стекла в творческом содружестве с народным художником СССР В. И. Мухиной и организовал производство их на Ленинградской зеркальной фабрике, ныне преобразованной в завод художественного стекла.

В 1948 г. по инициативе академика И. В. Гребенщикова был создан Институт химии силикатов Академии наук СССР, в организации и становлении которого Н. Н. Качалов принял самое деятельное участие и, кроме того, возглавил в этом институте лабораторию холодной обработки хрупких материалов. Работы Н. Н. Качалова в

области шлифовки и полировки стекла заложили научные основы производства листового полированного стекла и являются весьма важными для проектирования новых предприятий такого профиля. Н. Н. Качалов своими исследованиями оказал серьезнейшую научную помощь нашему отечественному стеклоделию.

Замечательный педагог, лектор и ученый Н. Н. Качалов — автор многих трудов. Выдающееся значение имеют его фундаментальные труды «Основы производства оптического стекла» и «Основы процессов шлифовки и полировки стекла». К своему замечательному юбилею Н. Н. Качалов закончил большую работу над двумя капитальными книгами «Стекло» и «Учебник по технологии шлифовки и полировки листового стекла».

Научную и педагогическую деятельность Н. Н. Качалов сочетает с большой общественной работой: с 1934 г. по настоящее время он неоднократно избирается депутатом районного, городского и с 1953 г. — Ленинградского областного Совета депутатов трудящихся. Н. Н. Качалов — член многих ученых советов научно-исследовательских институтов и технических советов заводов. За заслуги в развитии отечественной стекольной промышленности и научные труды Н. Н. Качалову присвоено звание заслуженного деятеля науки и техники и лауреата Сталинской премии. Н. Н. Качалов награжден орденом Ленина, двумя орденами Трудового Красного Знамени, орденом Красной Звезды, а также медалями.

---

## СОДЕРЖАНИЕ

## НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Стр.

- С. К. Дуброво. Взаимодействие стеклообразных силикатов и алюмосиликатов натрия с водными растворами. Сообщение 8. Действие растворов кислот на стеклообразные алюмосиликаты натрия с меняющимся кислородным числом . . . . . 1157

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- К. М. Николаев и М. М. Дубинин. Об адсорбционных свойствах углеродных адсорбентов. Сообщение 3. Исследование изотерм адсорбции газов и паров на активных углях в широком интервале температур, включающем критическую область. . . . . 1165
- Л. Я. Марголис. Основные закономерности каталитического окисления углеводородов. Сообщение 1. Адсорбция углеводородов на окислительных катализаторах. . . . . 1175
- А. А. Толстопопова, А. А. Баладин и Е. И. Карпейская. Кинетическое определение энергий связи с катализатором окись хрома. . . . . 1184
- Л. И. Авраменко и Р. В. Колесникова. Реакции свободных этильных радикалов с молекулярным кислородом . . . . . 1192

## ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина и В. Н. Кост. Гомолитическая изомеризация 1,1,1-трихлор-2-бромпропена . . . . . d 1199
- А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина и В. Н. Кост. Бромирование 1,1,1-трихлорпропена . . . . . d 1205
- К. Н. Анисимов и Б. В. Райсбаум. Исследования в области производных неперелых фосфиновых кислот. Сообщение 21. Эфиры и амиды β-изооктилосвинилфосфиновой кислоты . . . . . d 1208
- Т. Я. Медведь и М. И. Кабачник. β-Этилмеркаптоэтилфосфиты и некоторые их свойства . . . . . d 1212
- И. Л. Куницын и Н. П. Гамбарян. Определение прочности связи радикалов с серой в несимметричных сульфидах методом деструктивного бромирования . . . . . d 1219
- К. Д. Ненидеску и Илие Г. Динулеску. Равновесие между изо- и нормальной формами 9-нитрофлуорена. . . . . d 1228
- И. Н. Назаров и С. И. Завьялов. Синтез стероидных соединений и родственных им веществ. Сообщение 40. Синтез стероидных аналогов, не содержащих кольца В или С . . . . . d 1233
- Н. И. Шуйкин, Н. А. Поздняк и Ю. П. Егоров. Каталитическое алкилирование бензола алкенами в паровой фазе. Сообщение 2. Алкилирование бензола 3-метилбутеном-1. . . . . d 1239
- М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева и Н. И. Уварова. Синтез сернистых веществ на основе виниловых эфиров и ацетиленов. Сообщение 17. Виниловые эфиры моноэтиленгликоля. . . . . d 1245
- М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева и В. М. Караваева. Синтез сернистых веществ на основе виниловых эфиров и ацетиленов. Сообщение 18. S-винилмеркаптобензотиазол. . . . . d 1250
- М. Г. Гоникберг и В. М. Жулин. Термическая полимеризация диметилбутенов при высоких давлениях. . . . . d 1254
- Л. Х. Фрейдлин и В. З. Шарф. Гидролитическое расщепление окиси мезитила и деальдозация диацетонового спирта на трехзамещенном фосфате кальция . . . . . d 1264

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

- Г. В. Быков. Зависимость между электронными зарядами и длинами σ-связей . . . . . 1271
- Ю. Б. Каган, А. Н. Башкиров, Ю. Б. Крюков, С. М. Локтев и Н. А. Орлова. О механизме каталитического действия плавящихся железных катализаторов синтеза из СО и Н<sub>2</sub> . . . . . 1274
- Ю. В. Мнюх. Рентгеноструктурное исследование полиэфира эйкозандиола и декаметилендикарбоновой кислоты . . . . . d 1276

## ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

- Л. И. Захаркин и О. Ю. Охлобыстин. Перегруппировка алюминийтриалкилов . . . . . d 1278
- И. Е. Старик и И. А. Скульский. Адсорбция микроколичеств радиоэлементов на неизообъемных адсорбентах . . . . . d 1278
- А. Ф. Плэтэ и Н. А. Беликова. Изомеризация 2-винилбицикло-(2,2,1)гептена-5 в систему тетрагидроиндена . . . . . d 1279
- Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина, И. Л. Сафонова, В. Т. Александрия и Х. Е. Стерин . . . . . d 1280

## ХРОНИКА

- Николай Николаевич Качалов (К семидесятипятилетию со дня рождения) . . . . . d 1281



## CONTENTS

## INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY

- S. K. Dubrovno. Reaction of Vitreous Sodium- and Alumino-Silicates with Aqueous Solutions. 8. Effect of Acidic Solutions on Vitreous Sodium Alumino-Silicates Having Successively Changing Oxygen Number . . . . . 1157

## PHYSICAL CHEMISTRY

- K. M. Nikolaev and M. M. Dubinin. Concerning Adsorption Properties of Carboniferous Adsorbents. 3. Study of Gas and Vapour Adsorption Isotherms on Active Coals within Large Temperature Ranges Including Temperatures of Critical Area . . . . . 1165
- L. Ya. Margolis. Main Regularities in Catalytic Oxidation of Hydrocarbons. 1. Adsorption of Hydrocarbons on Oxidation Catalysts . . . . . 1175
- A. A. Tolstop'yatova, A. A. Balandin and E. I. Karpeiskaya. Kinetic Determination of Bond Energies with Chromium Oxide Catalyst . . . . . 1184
- L. I. Avramenko and R. V. Kolesnikova. Reactions of Free Ethyl Radicals with Molecular Oxygen . . . . . 1192

## ORGANIC AND BIOLOGICAL CHEMISTRY

- A. N. Nesmeyanov, R. Kh. Freidlina and V. N. Kost. Homolytic Isomerization of 1,1,1-Trichloro-2-Bromopropene . . . . . 1199
- A. N. Nesmeyanov, R. Kh. Freidlina and V. N. Kost. Bromination of 1,1,1-Trichloropropene . . . . . 1205
- K. N. Anisimov and B. V. Raisbaum. Investigations in the Field of Derivatives of Unsaturated Phosphinic Acids. 21. Ethers and Amides of Isooctyloxyvinylphosphinic Acid. . . . . 1208
- T. Ya. Medved' and M. I. Kabachnik.  $\beta$ -Ethyl-mercaptoethyl-phosphites and Some of Their Properties . . . . . 1212
- I. L. Knunyants and N. P. Gambaryan. Determination of Sulphur Bonds Strength in Asymmetric Sulphides by the Method of Destructive Bromination . . . . . 1219
- K. D. Nenitsesku and Ilie G. Dinulesku. Equilibrium between Iso- and Normal Forms of 9-Nitro-fluorene . . . . . 1228
- I. N. Nazarov and S. I. Zavalov. Synthesis of Steroid Compounds and Related Substances. 40. Synthesis of Steroid Analogs Lacking either B or C Cycle . . . . . 1233
- N. I. Shuikin, N. A. Pozdnyak and Yu. P. Egorov. Catalytic Alkylation of Benzene by Alkenes in Vapour Phase. 2. Alkylation of Benzene by 3-Methylbutene-1 . . . . . 1239
- M. F. Shostakovskiy, E. N. Prilezhaeva and N. I. Uvarova. Synthesis of Sulfur Compounds on the Basis of Vinyl Ethers and Acetylene. 17. Vinyl Ethers of Monothioethylenglycol . . . . . 1245
- M. F. Shostakovskiy, E. N. Prilezhaeva and V. M. Karavaeva. Synthesis of Sulfur Compounds on the Basis of Vinyl Ethers and Acetylene. 18. S-Vinylmercaptobenzthiasol . . . . . 1250
- M. G. Gonikberg and V. M. Zhulin. Thermic Polymerization of Dimethylbutenes at High Temperatures . . . . . 1254
- L. Kh. Freidlin and V. Z. Sharf. Mesityl Oxide Hydrolytic Decomposition and Diacetone Alcohol Dealdolysation on Trisubstituted Calcium Phosphate . . . . . 1264

## SHORT COMMUNICATIONS

- G. V. Bykov. Connection between Electronic Charges and Lengths of  $\sigma$ -bonds . . . . . 1271
- Yu. B. Kagan, A. N. Bashkirov, Yu. B. Kryukov, S. M. Loktev and N. A. Orlova. On the Mechanism of Catalytic Action of Fused Iron Catalysts of Synthesis from CO and H<sub>2</sub> . . . . . 1274
- Yu. V. Mnyukh. X-Ray Investigation of Eicosandiol Polyester and Decamethylene-dicarboxylic Acid. . . . . 1276

## LETTERS TO THE EDITOR

- L. I. Zakharkin and O. Yu. Okhlobystin. Isomerization of Aluminium-trialkyls . . . . . 1278
- I. E. Starik and I. A. Skulskij. Microadsorption of Radioactive Elements on Non-ion-exchange Adsorbents . . . . . 1278
- A. F. Platé and N. A. Belikova. Isomerization of 2-Vinyl-bicyclo-(2,2,1)-heptene-5 into Tetrahydroindene System . . . . . 1279
- B. A. Kasansky, M. Yu. Lukina, I. L. Safonova, V. T. Aleksanyan and Kh. E. Sterin . . . . . 1280

## CHRONICLE

- Nikolai Nikolaevich Kachalov (On the Occasion of His 75th Birthday) . . . . . 1281





# **ОТКРЫТА ПОДПИСКА НА 1959 год НА ЖУРНАЛЫ АКАДЕМИИ НАУК СССР**

Названия журналов	Количество номеров в год	Годовая подписная цена
<b>Общеакадемические журналы</b>		
Вестник Академии наук СССР	12	96
Доклады Академии наук СССР (без папок)	36	518—40
Доклады Академии наук СССР (с 6 коленкоровыми папками с тиснением)	36	542—40
Известия Карельского и Кольского филиалов Академии наук СССР	4	28
Известия Сибирского отделения Академии наук СССР	12	84
Природа	12	84

## **Журналы по физико-математическим наукам**

Акустический журнал	4	48
Астрономический журнал	6	99
Атомная энергия	12	96
Атомная энергия (с 6 приложениями)	12	144
Журнал технической физики	12	126
Журнал экспериментальной и теоретической физики	12	288
Известия Академии наук СССР, серия геофизическая	12	126
Известия Академии наук СССР, серия математическая	6	90
Известия Академии наук СССР, серия физическая	12	144
Кристаллография	6	90
Математический сборник	12	144
Оптика и спектроскопия	12	162
Приборы и техника эксперимента	6	90
Теория вероятностей и ее применения	4	45
Успехи математических наук	6	96
Успехи физических наук	12	144
Физика металлов и металловедение	6	150

## **Журналы по химическим наукам**

Геохимия	8	72
Журнал аналитической химии	6	72
Журнал научной и прикладной фотографии и кинематографии	6	72
Журнал неорганической химии	12	270
Журнал общей химии	12	330
Журнал прикладной химии	12	225
Журнал физической химии	12	270
Известия Академии наук СССР, Отделение химических наук	12	180
Коллоидный журнал	6	72
Успехи химии	12	96

## **Журналы по техническим наукам**

Автоматика и телемеханика	12	135
Известия Академии наук СССР, Отделение технических наук. Серия: Проблемы металла и топлива	6	75
Известия Академии наук СССР, Отделение технических наук. Серия: Проблемы механики и машиностроения	6	75
Известия Академии наук СССР, Отделение технических наук. Серия: Проблемы энергетики, автоматизации и электросвязи	6	75
Прикладная математика и механика	6	117
Радиотехника и электроника	12	165
Теплоэнергетика	12	96
Электрчество	12	96

## **ПОДПИСКА ПРИНИМАЕТСЯ**

городскими отделами «Союзпечать», конторами и отделениями связи, общественными уполномоченными на заводах и фабриках, в научно-исследовательских институтах, учебных заведениях, учреждениях и организациях. Подписка принимается также отделениями и магазинами «Академкнига» и отделом подписных изданий конторы «Академкнига» по адресу: Москва, К—12, ул. Буйбышева, 8